ANNALEN oc
DER
PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 84
DER GANZEN REIHE 389. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT FÜNFUNDZWANZIG TAFELN

1927

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

GAM

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Anon. Fund
G.E.S.
10.00

WITHDRAWN
from
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY

Inhalt

Vierte Folge. Band 84

Siebzehntes Heft

Seite

1. **R. A. Sawyer** und **F. Paschen**. Das erste Funkenspektrum des Aluminiums Al II 1
2. **Ernst Zachmann**. Über die Diffusion langsamer Elektronen (2—30 Volt) in Wasserstoff und Argon 20
3. **Rudolf Bechmann**. Die Methode von A. A. Michelson zur Größenbestimmung von Fixsternen und ihre Übertragung auf Ultramikronen. (Hierzu Tafel I.) 61
4. **E. Rupp**. Über die Polarisation des Kanalstrahllichtes II. . 94
5. **P. Selényi**. Über die elektrolytische Zersetzung des Glases 111
6. **Edmund Haak**. Über Glimmlichtintermittenzen 119
7. **E. Rupp**. Zur Frage nach den Ladungszuständen der Atome vor der Lichtemission 154
8. **R. Tomaschek**. Bemerkung zu meinen Versuchen zur Auffindung elektrodynamischer Wirkungen in großen Höhen . . 161
9. **Margarete Willstätter**. Zur Berechnung des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes 163
10. **Heinz Klinkhardt**. Messung von wahren spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen durch Heizung mit Glühelektronen . 167

Redaktionsschluß am 10. September 1927

Achtzehntes Heft

1. **Fritz Kirchner**. Über die Schwankungen bei der Absorption und quantenhaften Streuung der Röntgenstrahlen 201
2. **Alfons Bühl**. Über die Potentialdifferenz in der Doppelschicht an der Oberfläche einfacher Elektrolyte und des reinen Wassers 211
3. **Josef Hengstenberg**. Röntgenuntersuchungen über die Struktur der Polymerisationsprodukte des Formaldehyds. (Hierzu Tafel II bis IV.) 245
4. **Ernst Brüche**. Über den Wirkungsquerschnitt der Edelgase Ar, Ne, He gegenüber langsamen Elektronen. Unter Mitarbeit von **Dorothee Lilienthal** und **Käte Schrödter** 279

Seite
5. **Felix Jentzsch.** Über die Beugung des Lichtes an Stahlschneiden. (Hierzu Tafel V bis VII.) 292
6. **E. Rumpf.** Über die Gitterkonstante der CaS- und SrS-Samariummischphosphore. (Hierzu Tafel VIII.) 313
7. **E. Bogoslowsky.** Bemerkung zur Arbeit der Herren **O. Ruff, G. Niese** und **F. Thomas**: „Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der elektrischen Aufladung" 323
8. **W. Busse.** Berichtigung zur Arbeit: „Über den Nachweis monomolekularer Ionen in Luft und das Bestehen von Fernkräften zwischen Ion und Gasmolekül" 327

Redaktionsschluß am 4. Oktober 1927

Neunzehntes Heft

1. **R. Tomaschek.** Über die Emission der Phosphore I. Verhalten des Samariums in Sulfiden und Sulfaten. (Hierzu Tafel IX bis XI.) 329
2. **Franziska Seidl.** Der selbsttönende Kristall als thermischer Effekt 384
3. **Alfred Pfeiffer.** Über ein Bellatidynamometer sehr hoher Empfindlichkeit 395
4. **Alexander Deubner.** Die Dielektrizitätskonstanten sehr verdünnter Elektrolytlösungen. (Hierzu Tafel XII.) 429

Redaktionsschluß am 18. Oktober 1927

Zwanzigstes Heft

1. **M. Born** und **R. Oppenheimer.** Zur Quantentheorie der Molekeln 457
2. **M. J. O. Strutt.** Wirbelströme im elliptischen Zylinder . . 485
3. **E. Waetzmann** und **K. Schuster.** Über Koppelschwingungen kontinuierlicher Teilsysteme 507
4. **K. Schuster.** Zur Theorie der Koppelschwingungen zwischen Telephonmembranen und Lufträumen 525

Redaktionsschluß am 2. November 1927

Einundzwanzigstes Heft

1. **Gerhard Herzberg.** Untersuchungen über die Erscheinungen bei der elektrodenlosen Ringentladung in Wasserstoff. (Zum Teil nach gemeinsamen Versuchen mit **M. Blumenthal.**) . . 553
2. **Gerhard Herzberg.** Über die Spektren des Wasserstoffs (nach Versuchen mit der elektrodenlosen Ringentladung). (Zum Teil nach gemeinsamen Versuchen mit **M. Blumenthal.**) (Hierzu Tafel XIII bis XV.) 565
3. **A. March.** Zur Thermodynamik disperser Systeme 605

Seite

4. **Anton Skrabal.** Zur mathematischen Behandlung der Kinetik von Simultanreaktionen 624
5. **Hermann E. Krefft.** Kritische Geschwindigkeiten für die durch Elektronen an Wolfram ausgelöste sekundäre Kathodenstrahlung 639
6. **G. v. Hevesy** und **G. Rienäcker.** Über die Auflockerung der Kristallgitter 674
7. **G. Hansen.** Berichtigung zu meiner Arbeit: „Die Feinstruktur der Balmerlinien“ 688
8. **Leonard B. Loeb.** Über die kleinsten Elektrizitätsträger in Gasen. (Einige Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit des Herrn Dr. Schilling.) 689

Redaktionsschluß am 19. November 1927

Zweiundzwanzigstes Heft

1. **Carl Ramsauer.** Die Bewegungserscheinungen des Wassers beim Durchgang schnell bewegter Kugeln. Unter Mitarbeit von **G. Dobke.** (Hierzu Tafel XVI und XVII.) 697
2. **Carl Ramsauer.** Der Einfluß freier Oberflächen und fester Wände auf schnell bewegte Kugeln im Wasser. Unter Mitarbeit von **O. Beeck** und **G. Dobke.** (Hierzu Tafel XVIII und XIX.) 721
3. **J. O. Linde** und **G. Borelius.** Röntgenographische und elektrische Untersuchung des Systems Palladium–Wasserstoff. (Hierzu Tafel XX.) 747
4. **F. Noether.** Über Stromverdrängung in zylindrischen Leitern von allgemeiner Querschnittsform 775
5. **A. Becker.** Über den Durchgang langsamer Kathodenstrahlen durch Metalle 779
6. **Theodor Sexl.** Über dreidimensionale Störungen der Poiseuilleschen Strömung 807
7. **M. Travniček.** Über das Spektrum der CaSrS-Samarium-Mischphosphore 823
8. **Erich Rumpf.** Bemerkung zur vorstehenden Arbeit des Herrn **M. Travniček** 840

Redaktionsschluß am 3. Dezember 1927

Dreiundzwanzigstes Heft

1. **J. Malsch.** Über die Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldstärken nach einer neuen Methode 841
2. **T. Engset.** Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen 880

Seite
3. **Philipp Frank.** Über die Eikonalgleichung in allgemein anisotropen Medien 891
4. **Fritz Kirchner.** Über die Richtungsverteilung der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen 899
5. **G. Borelius.** Elektrizitäts- und Wärmeleitung der Metalle als Probleme der freien Weglänge 907
6. **F. Brouwer.** Wellenmechanische Eigenwertprobleme und Integration durch Reihen 915
7. **F. Brouwer.** Wellenmechanische Eigenwertprobleme und Integration durch Reihen. II. 921
8. **Hans Kerschbaum.** Über Messungen der Leuchtdauer an den Starkeffektkomponenten des Wasserstoffs und der negativen Stickstoffbande 4278 Å. (Hierzu Tafel XXI u. XXII.) . 930
9. **F. Krüger u. E. Nähring.** Röntgenographische Untersuchung von passiven Metallen. (Hierzu Tafel XXIII.) 939

Redaktionsschluß am 23. Dezember 1927

Vierundzwanzigstes Heft

1. **H. Beuthe.** Über das Verhalten von langsamen Elektronen im Quecksilberdampf 949
2. **C. H. Johansson.** Die Umwandlung im β-Messing und der Abmagnetisierungsverlauf der ferromagnetischen Metalle . . 976
3. **K. W. Meissner und W. Graffunder.** Über die Messung der Lebensdauer angeregter Atomzustände. (Hierzu Tafel XXIV.) 1009
4. **R. und H. Tomaschek.** Über die Emission der Phosphore II. Umwandlung der Teilbanden im Samariumsulfidspektrum. (Hierzu Tafel XXV.) 1047

Redaktionsschluß am 13. Januar 1928

Nachweis zu den Figurentafeln

Tafel I.	**R. Bechmann**
„ II—IV.	**J. Hengstenberg**
„ V—VII.	**F. Jentzsch**
„ VIII.	**E. Rumpf**
„ IX—XI.	**R. Tomaschek**
„ XII.	**A. Deubner**
„ XIII—XV.	**G. Herzberg**
„ XVI—XIX.	**C. Ramsauer**
„ XX.	**J. O. Linde u. G. Borelius**
„ XXI u. XXII.	**H. Kerschbaum**
„ XXIII.	**F. Krüger u. E. Nähring**
„ XXIV.	**K. W. Meissner u. W. Graffunder**
„ XXV.	**R. u. H. Tomaschek**

No

Seite

1. [illegible] und F. Paschen. [illegible] Al II . . . 1

2. [illegible]. Über [illegible] in Wasserstoff und Argon . . . 30

3. [illegible]. Über [illegible] von A. A. Michelson [illegible] (Hierzu Tafel I.) . . . 61

4. [illegible]. Über die Polarisation des Kanalstrahllichtes. II. . . 96

5. [illegible]. Über die elektrolytische Zersetzung des Glases 111

6. [illegible]. Über Glimm[illegible] . . . 119

7. [illegible]. Zur Frage nach den [illegible] der Atome bei der Lichtemission . . . 154

8. R. Tomaschek. Bemerkung zu meinen Versuchen zur Auffindung elektrodynamischer Wirkungen in großen Höhen . . 161

9. Margarete Willstätter. Zur Berechnung des [illegible] Strahlungsfeldes . . . 163

10. Heinz Klinkhardt. Messung von wahren spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen durch Heizung mit Glühelektronen . 167

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, [illegible] Straße 14.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

[illegible] sind in [illegible] den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

[illegible] des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1927 № 17

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 84

1. *Das erste Funkenspektrum des Aluminiums Al II;*

von ***R. A. Sawyer,*** John Simon Guggenheim Memorial Fellow, *und* ***F. Paschen***

In einer früheren Notiz[1]) hat **F. Paschen** die Serienanalyse des Tripletsystems des Spektrums Al II gegeben. Das Termsystem der zugehörigen Singulets zu beweisen, gelang erst, nachdem **R. A. Sawyer** die Spektraluntersuchungen auf das Schumanngebiet ausgedehnt hatte. Vorher schon hatte **F. Paschen** sich bemüht, die höheren Glieder zugehöriger Serien durch weitgehende Reinigung der Lichtquelle herauszuarbeiten. Unter reichlicher Anwendung von flüssiger Luft zur Kühlung von Kohlebehältern gelang eine wirksame Reinigung des Heliums, so daß das Aluminiumspektrum im Innern der zylinderförmigen Aluminiumkathode mit lichtstarker Entwicklung hoher Serienglieder gewonnen wurde. Aufnahmen mit Prismenapparaten, einem großen Quarzprismenapparate E_1 von **Hilger**, einem kleinen Glasapparate von **Hilger** und mit dem früher benutzten Konkavgitter von 1 m Radius kamen zur Verwertung zu denjenigen Aufnahmen hinzu, die früher mit dem kleinen und großen (Tübinger) Gitter erhalten waren.

Der Spektralapparat für das Schumanngebiet bestand in einem Konkavgitter von 1 m Radius, geteilt im National Laboratory in Teddington. Es wurde nach Plänen von **Sawyer** in der Reichsanstalt ein Vakuumbehälter für dieses Gitter gefertigt. Die gekrümmte Kassette umfaßte das Gebiet von 3000 bis 0 ÅE. Sie war drehbar um eine Achse an einem ihrer Enden. Dorthin wurde das direkte (ungebeugte) Bild verlegt, welches okular durch Verschieben des Gitters scharf eingestellt wurde. Das andere Ende der Kassette konnte in Luft scharf eingestellt werden durch Schwenken der Kassette um das direkte Bild. Dadurch erhielt man schnell und genau die Scharfstellung über den ganzen Bereich der richtig gekrümmten Kassette.

---

[1]) **F. Paschen**, Ann. d. Phys. 71. S. 537. 1923.

Der Spalt befand sich am Ende einer Seitenröhre zum Vakuumbehälter. Zwischen ihm und dem Vakuumbehälter war ein großer Metallhahn mit vertikal länglicher Bohrung zum Durchlaß des Lichtes. Rings um den Spalt endete dies Seitenrohr in einem Schliff, auf den ein Metallschliff paßte, in welchen die Entladungsröhre mit Siegellack gekittet war, so daß das Innere der Kathode Licht zum Gitter sandte. Bei geschlossenem Hahn wurde die Röhre gereinigt. Zur Exposition öffnete man den Hahn. Eine dreistufige Gaedesche Dampfstrahlpumpe diente zum Auspumpen der Apparatur, besonders des großen Gitterbehälters. Sodann wurde mittels einer zweiten Quarzstufenpumpe von Vollmer ein Strom reinen Heliums in Zirkulation durch die Röhre gehalten. Dabei wurde aus der Röhre und dem Gitterbehälter abgepumpt. Das abgepumpte Helium wurde von der Quarzpumpe durch ein Hartglasrohr mit erhitztem Kupferoxyd zur Beseitigung des Wasserstoffes getrieben, da geringe Mengen Wasserstoff die ultravioletten Banden geben, welche schwächere Linien verdeckten, und außerdem die Lichtstärke des Aluminiumspektrums herabsetzten. Sodann wurde das Helium einem Vorratsgefäß zugepumpt, in welchem ein Druck von etwa 1 cm Quecksilber aufrechterhalten blieb. Dies war also der Druck des Vorvakuums der Quarzstufenpumpe. Von dem Vorratsgefäße aus wurde das Helium durch einen in flüssige Luft getauchten Behälter mit Kohle der Entladungsröhre zugeführt. Mit dieser Anordnung war es leicht, ein intensives Aluminiumspektrum in reiner Heliumatmosphäre bis zur Heliumlinie 584,4 ÅE. herunter zu erhalten. Im folgenden geben wir das gesamte Termsystem des Spektrums Al II an. An dem System der Triplets ist nichts geändert. Das System der Singulets ist an das der Triplets angeschlossen durch einige mit dem großen Gitter oder dem großen Hilgerschen Quarzprismenapparat genau gemessene und als Zwischenkombinationen erkannte Linien. Diese sind:

λ_L	ν	Kombination	Ergibt Term
2669,166	37453,76	$3\,^1S_0 - 3\,^3P_1$ großes Gitter	$3\,^1S_0$
2635,03	37938,9	$3\,^1D_2 - 4\,^3F_3$ Hilger-E_1	$3\,^1D_2$
2635,17	37936,9	$3\,^1D_2 - 4\,^3F_2$ „	$3\,^1D_2$

Der Singuletterm $4\,^1F_3$ war bereits von **Paschen** zusammen mit den Triplets gefunden. Zum Übergang von diesem oder von dem Term $3\,^1D_2$ auf den Term $3\,^1S_0$ dienten die Linien:

λ	ν	Kombination
2631,553	37989,07	$3\,^1D_2 - 4\,^1F_3$ großes Gitter
3900,680	25629,32	$3\,^1P_1 - 3\,^1D_2$ „ „
1670,85	59849,7	$3\,^1S_0 - 3\,^1P_1$ Sawyer, Caroll, Bowen u. Ingram

$$\begin{array}{r} 3\,^3P_1 = 114406{,}6\,+ \\ 3\,^1S_0 - 3\,^3P_1 = 37453{,}76 \\ \hline 3\,^1S_0 = 151860{,}36 \end{array}$$

$$\underbrace{\begin{array}{r} 4\,^3F_3 = 28442{,}42\,+ \\ 3\,^1D_2 - 4\,^3F_3 = 37938{,}9 \\ \hline 3\,^1D_2 = 66381{,}32 \end{array} \quad \begin{array}{r} 4\,^3F_2 = 28444{,}51\,+ \\ 3\,^1D_2 - 4\,^3F_2 = 37936{,}9 \\ \hline 3\,^1D_2 = 66381{,}41 \end{array} \quad \begin{array}{r} 4\,^1F_3 = 28392{,}30\,+ \\ 3\,^1D_2 - 4\,^1F_3 = 37989{,}07 \\ \hline 3\,^1D_2 = 66381{,}37 \end{array}}$$

$$\begin{array}{r} \text{Mi. } 3\,^1D_2 = 66381{,}4\;\,+ \\ 3\,^1P_1 - 3\,^1D_2 = 25629{,}32 \\ \hline 3\,^1P_1 = 92010{,}72\,+ \\ 3\,^1S_0 - 3\,^1P_1 = 59849{,}7 \\ \hline 3\,^1S_0 = 151860{,}4 \end{array}$$

Dem Werte 151860,4 des Terms $3\,^1S_0$ entspricht das Ionisationspotential 18,744 Volt des Ions Al^+.

Durch diese Zwischenkombinationen sind also die Terme $3\,^1S_0$, $3\,^1P_1$, $3\,^1D_2$ an die Werte der Tripletterme genau angeschlossen, wie früher bereits der Wert des Terms $4\,^1F_3$.

Zu der von S. **Popow** erkannten PP'-Gruppe 1760 bis 1767 kommt eine weitere derartige Gruppe hinzu: 1930 bis 1939. Diese Gruppen, das Haupttriplet 1856 bis 1862, das Triplet 1828 bis 1835 und die drei Linien 1904 bis 1911, welche ein ähnliches Triplet zu bilden scheinen, wurden auf einer vorzüglichen Platte an verschiedenen Stellen möglichst genau gemessen. Die Resultate dieser Messung sind in der Tabelle gegeben. Sie ergeben unter Annahme von $4\,^3S = 60589{,}2$ aus dem Grundtriplet 1856 bis 1862 etwas geänderte Werte für $^3P_{0,1,2}$ und folgende Schemata:

PP'-Gruppe

3^3P_2		3^3P_1		3^3P_0	
114284,0		114408,3		114469,1	
		56630,7			$57777{,}6 = {}^3P_0'$
		62,4			
56568,8		(56693,1) 1)		56753,5	$57715{,}3 = {}^3P_1'$
	124,3		60,4		
120,2		120,2			
(56689,0) 1)		56813,3			$57595{,}0 = {}^3P_2'$
	124,3				

$P'P''$-Gruppe

${}^3P_2'$		${}^3P_1'$		${}^3P_0'$	
57595,0		57715,3		57777,6	
		51627,1			$6088{,}2 = {}^3P_0''$
		58,5			
51565,0		(51685,6) 2)		51748,2	$6029{,}7 = {}^3P_1''$
	120,6		62,6		
		126,9			
(51691,9) 2)		51812,5			$5903{,}0 = {}^3P_2''$
	120,6				

Das Triplet 1828 bis 1835 erweist als $4^3S - {}^3P_j''$

	$4^3S - {}^3P_2''$		$- {}^3P_1''$		$- {}^3P_0''$
Ber.	54686,2		54559,5		54501,0
Beob.	54686,4		54559,4		54501,4
$\Delta P''$		127,0		58,0	

Die Schwingungsdifferenzen $\Delta^3P_{1,2}$ und $\Delta^3P_{0,1}$ sind danach:

für	3^3P	124,4	und	60,7
„	${}^3P'$	120,4	„	62,5
„	${}^3P''$	127,0	„	58,3

Die drei Linien 1904 bis 1911 haben die Differenzen 119,0 und 60,4, welche von obigen Zahlen verschieden sind.

Die Wellenzahlen der beiden Triplets und der beiden Gruppen sind verknüpft durch die Beziehung, welche ebenso auch für $3^3P_2 - {}^3P_2''$ und $3^3P_0 - {}^3P_0''$ abgeleitet werden kann:

$$\begin{array}{rl} \nu_1 = 3^3P_1 - 4^3S = & 53819{,}1 \\ \nu_2 = 4^3S - {}^3P_1'' = & 54559{,}4 \\ \hline \nu_1 + \nu_2 = 3^3P_1 - {}^3P_1'' = & 108378{,}5 \end{array} \qquad \begin{array}{rl} \nu_3 = 3^3P_1 - {}^3P_2' = & 56813{,}3 \\ \nu_4 = {}^3P_2' - {}^3P_1'' = & 51565{,}0 \\ \hline \nu_3 + \nu_4 = 3^3P_1 - {}^3P_1'' = & 108378{,}3 \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} 3^3P_1 - {}^3P_1' = & 56694{,}0 \\ \text{oder} \quad {}^3P_1' - {}^3P_1'' = & 51686{,}3 \\ \hline \nu_3 + \nu_4 = 3^3P_1 - {}^3P_1'' = & 108380{,}3 \end{array} \qquad \begin{array}{rl} 3^3P_1 - {}^3P_0' = & 56630{,}7 \\ \text{oder} \quad {}^3P_0' - {}^3P_1'' = & 51748{,}2 \\ \hline \nu_3 + \nu_4 = 3^3P_1 - {}^3P_1'' = & 108378{,}9 \end{array}$$

---

1) Fließen in eine breite Linie zusammen. Gemessen: 56694,0 und 56689,0.

2) Fließen in eine breite Linie zusammen. Gemessen: 51686,3 und 51692,0.

Es ist gefordert und innerhalb der Fehler erfüllt: $\nu_1 + \nu_2 - \nu_3 - \nu_4 = 0$. Hierdurch und durch die Schwingungsdifferenzen sind die Kombinationen experimentell erwiesen.

In der Liste der Wellenlängen ist die Überstimmung nicht so gut, weil die Werte 3^3P_j der Termtabelle zugrunde gelegt sind. Diese zu ändern wäre verfrüht, da wir der absoluten Werte der Welllenlängen nicht sicher sind. Den Tabellenwerten von $3\,^3P_j$ entsprechen die Werte, mit denen „ν ber." der Tabelle gewonnen sind:

$$^3P'_{2,1,0} = 57592{,}7,\ 57713{,}6,\ 57775{,}9;$$
$$^3P''_{2,1,0} = 5901{,}0,\ \ 6027{,}8,\ 6086{,}5.$$

Die PP'-Gruppe entspricht dem Übergang $(3p,\ 3p) \rightarrow (3p,\ 3s)$ der 2 Valenzelektronen. Die Größenordnung $\nu = 56700$ ist im Einklang mit Al III $3^2P \rightarrow 3^2S = 53800$ und Al II $(3s,\ 3p)$ $^1P \rightarrow (3s,\ 3s)\,^1S = 59850$. Die $P'P''$-Gruppe entspricht dem Übergang $(3p,\ 3d) \rightarrow (3p,\ 3p)$.[1] Die Größenordnung $\nu = 51700$ ist im Einklag mit Al III $3^2D \rightarrow 3^2P = 62100$, Al II $(3s,\ 3d)$ $^3D \rightarrow (3s,\ 3p)\,^3P = 58100$. Das Triplet $4^3S - {}^3P_j''$ entspricht dem Übergang $(3p,\ 3d) \rightarrow (3s,\ 4s)$. Der P''-Term unterliegt gleichen Kombinationsregeln wie der ^3S-Term, und es ist $\Delta L = 1$. In Mg I kommt außer der analogen PP'-Gruppe die Kombination $3^3P_{1,2} - {}^1D$ vor, wo ^1D ein weiterer Term der Anordnung $(3p,\ 3p)$ ist.[2] Ein solches Dublet haben wir in Al II nicht gefunden.

Die Termtabelle enthält auch die effektiven Quantenzahlen n^+, welche den Werten T der Terme zugeordnet sind nach $n^+ = \sqrt{\frac{N_{\mathrm{Al}}}{T}}$.

Die Termreihen $n'D$ und $n'P$ verlaufen anomal wie die Reihe $n'D$ im Spektrum Mg I.

Das Wellenlängenverzeichnis enthält die beobachteten Linien des Spektrums Al II: Die Intensität, wie sie mit dem angegebenen Apparat bei der Messung notiert ist, die Wellenlänge, und zwar in Luft bis 2000 Å.E., für kürzere im Vakuum; die Wellenzahl ν, die Kombination, unter ν ber. die letzten Ziffern der nach der Termtabelle berechneten Wellenzahl.

---

[1] Wir verdanken den Hinweis auf diese Deutung Hrn. S. Goudsmit.

[2] R. A. Sawyer, Journ. Optical Soc. 13. S. 431. 1926.

Fortsetzung auf Seite 8

Tabelle d

n	3	4	5	6	7	8	9	10
n_1^+	*1,70013*	*2,78697*	*3,79390*	*4,79588*	*5,79713*	*6,79752*	*7,7979*	*8,79*
$n\,{}^1S_0$	151860,4	56512,0	35495,2	19084,0	13061,1	9499,6	7218,5	5670,
n_2^+	*2,18415*	*3,12518*	*4,10930*	*5,08987*	*6,06224*	*7,02217*	*7,96359*	*8,8*
$n\,{}^1P_1$	92010,7	44942,2	25993,7	16943,1	11943,7	8901,5	6921,3	5562,9
n_3^+	*2,57145*	*3,24157*	*4,02690*	*4,94556*	*5,90844*	*6,88735*	*7,8737*	*8,86*
$n\,{}^1D_2$	66381,4	41772,9	27068,4	17946,3	12573,6	9253,4	7080,2	5586,0
n_4^+		*3,93190*	*4,91407*⁵)	*5,89815*	*6,88533*	*7,8747*	*8,8661*	*9,8*
$n\,{}^1F_3$ ³)		28392,3	18177,0?	12617,5	9258,8	7078,5	5583,9	4516,
n_1^+		*2,69155*	*3,71697*	*4,72653*	*5,73112*	*6,73366*	*7,73517*	*8,7*
$n\,{}^3S_1$		60589,2	31770,6	19648,0	13363,7	9680,6	7336,1	5751,
$n_{1,2}^+$	*1,95982*	*3,07594*	*4,09768*	*5,10519*	*6,10701*	*7,1059*	*8,1092*	*9,11*
$n\,{}^3P_2$	114281,1	46392,7	26141,4	16841,5	11769,2	8693?	6675?	5283?
$\Delta_{1,2}$	125,5	29,18	12,86	6,77	(11767,4 *6,10749*)	(8688,5 *7,1077*)	(6676,9 *8,1080*)	(5291,0 *9,10*
$n\,{}^3P_1$	114406,6	46422,0	26154,2	16848,3				
$\Delta_{0,1}$	61,8	14,17	5,70	3,10				
$n\,{}^3P_0$	114468,4	46436,1	26159,9	16851,4				
$n_{2,3}^+$	*2,79187*	*3,80109*	*4,80132*	*5,79992*	*6,79822*	*7,7963*	*8,7944*	*9,79*
$n\,{}^3D_3$	56313,6	30380,1	19040,7	13048,5	9497,6	7221,5	5675,4	4577,
$\Delta_{2,3}$	1,15	0,58	und 0,20					
$n\,{}^3D_2$	56312,5	30379,5	19040,5					
$\Delta_{1,2}$	0,88	0,31	gleich-wertig					
$n\,{}^3D_1$	56311,6	30379,2						
$n_{3,4}^+$		*3,92862*	*4,88247*	*5,74456*	*6,39893*⁴)	*7,15260*⁴)	*8,0770*	*9,04*
$n\,{}^3F_4$ ¹)		28439,6	18413,1	13301,2	10719,9	8579,8	6728,3	5361,
$\Delta_{3,4}$		2,83	6,97	22,82	33,03	10,75	8,28	1,
$n\,{}^3F_3$ ²)		28442,4	18420,0	13324,0	10752,9	8590,6	6731,5	536
$\Delta_{2,3}$		2,09	5,32	17,68	25,07	7,08	2,42	1,0
$n\,{}^3F_2$ ³)		28444,5	18425,4	13341,7	10778,0	8597,7	6733,9	536
n_5^+			*4,98294*	*5,98068*	*6,97928*	*7,9784*	*8,9777*	*9,97*
$n\,{}^3G_5$			(17678?)	12271,7	9011,2	6895,7	5445,9	4409,

---

1) 2) 3) Als Grenzterme der Serien $4\,{}^3F - n\,G$ doppelt: $\Delta\,4\,{}^3F_4 = 0{,}10$

4) Nach Schrödinger gehören diese beiden verschiedenen dreifach der folgenden Terme wären demnach um Eins niedriger.

5) Term nur gestützt durch $\lambda = 2078{,}8$, die kaum anders zu deut

Terme Al II

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
,7987	*10,7998*	*11,7980*	*12,7964*	*13,7975*	*14,8005*				
571,6	3763,3	3153,5	2680,6	2305,7	2003,8				
,7773	*10,6659*	*11,5664*	*12,5016*	*13,4522*	*14,4150*	*15,3918*			
591,6	3858,4	3281,0	2808,5	2425,6	2112,4	1852,8			
,8575	*10,8513*								
517,2	3727,7								
0,8512	*11,8444*	*12,8429*	*13,8393*	*14,836*	*15,834*	*16,832*	*17,830*	*18,828*	*19,830*
727,8	3128,8	2661,2	2291,8	1994,2	1750,7	1549,3	1380,7	1238,2	1116,3
9,7352	*10,7364*	*11,7363*							
631,4	3807,9	3186,7							
0,1175	beob.								
288?									
295,7)	regelm.								
0,1084)	n. Fl.								
0,7897									
770,4									
0,0343	*11,0256*	*12,0203*	*13,0160*	*14,0143*	*15,014*	*16,012*	*17,011*		
359,6	3610,8	3037,9	2590,9	2234,9	1947,2	1712,0?	1516,9		
0,66	0,53								
360,2	3611,3								
0,39	0,33								
360,6	3611,7								
0,9770	*11.9768*	*12,9745*							
642,8	3060,0	2607,5							

$4^3F_3 = \Delta 4^1F_3 = 0{,}490$, $\Delta 4^3F_2 = 0{,}254$.

erme zur gleichen wahren Quantenzahl $n = 7$. Die wahren Quantenzahlen

s fehlt aber $4^1D - 5^1F$.

Schließlich enthält die letzte Spalte die Angabe des Apparates, mit dem die Wellenlängenmessung vollzogen ist: g. G. heißt großes (Tübinger) Gitter, k. G. 1 m Konkavgitter. P. ist einer der erwähnten Prismenapparate.

Die Termbezeichnung n^rT_j ist in Übereinstimmung mit dem Vorschlage von Russell und Saunders durchgeführt. n = Hauptquantenzahl nach Bohr, r = Multiplizität (1 Singulet, 3 Triplets), j = innere Quantenzahl nach Sommerfeld.

Die bekannten Linien von Al *I* sind nicht aufgeführt, wohl aber solche Linien, welche in der Lichtquelle auftreten, und von denen es nun möglich oder wahrscheinlich ist, daß sie zu (den Quartets?) des Spektrum Al I gehören. Unter ihnen ist auch 3057,155, welche gegen 3050,073 $\Delta\nu = 75{,}9$ hat, eine Differenz, welche auch unter den übrigen dieser Linien noch öfter auftritt. Diese Linie hat N. Russell[1]) als Zwischenkombination $3\,^1S_0 - 3\,^3P_1$ angesehen und eine Skizze eines Singulet-Termschemas von Al II darauf aufgebaut, welches aber nicht richtig sein kann.

Im Anschluß an diese Terme von Russell hat A. Fowler[2]) die beiden tiefsten Singuletterme von Si III 3^1S und 3^1P (von Fowler 1 S und 1 P bezeichnet) abgeschätzt. Nach unserem System des Al II ergibt sich als Linie $3^1S - 3\,^3P_1$ des Si III die Linie $\lambda_{\text{Vak}} = 1885{,}8$ $\nu = 53028$, welche von J. C. Mc Lennan und W. W. Shaver[3]) gemessen und im Funken mit Intensität 10 gegen 1 im Bogen gefunden wurde. Das Gesetz der irregulären Dublets ist in der Reihe Mg I, Al II, Si III mit dieser Linie gut erfüllt.

	$3^1S - 3\,^3P_1$	Δ
Mg I	21 870	
		15 584
Al II	37 454	
		15 574
Si III	53 028	

Der Term $3\,^3P_1$ des Si III ist von Fowler mit dem Werte 217 142 angegeben. Daraus folgt $3\,^1S_0 = 217\,142 +$

---

[1]) H. N. Russell, Nature 113. S. 163. 1924.

[2]) A. Fowler, Phil. Trans. Roy. Soc. A. 225. S. 38. 1925.

[3]) J. C. Mc Lennan und W. W. Shaver, Transact. Roy. Soc. of Canada 18. S. 12. 1924.

53028 = 270 170, entsprechend einem Ionisationspotential von 33,346 Volt für das Ion Si^{++}.

Wenn **Fowlers** Vermutung zutrifft, daß die Linie $\lambda_{Vak} = 1206{,}9$ $\nu = 82\,857$ $3^1S - 3^1P$ ist, würde folgen, daß der Term 3^1P des Si III 270 170 − 82 857 = 187 313 ist.

Die Wellenlängen des Al II in der Heliumatmosphäre der Aluminium-Zylinderkathode.

Int.	λ_L	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	Apparat
1	7471,37	13380,6	(80,6)	$4\,^1D - 4\,^1F$	kl. G.
,5	7138,81	14004,0	(03,7)	$5\,^3F_4 - 10\,^3G$	„
,5	7134,66	14012,2	(10,6)	$5\,^3F_3 - 10\,^3G$	„
0	7131,29	14018,8	(16,0)	$5\,^3F_2 - 10\,^3G$	„
3	7063,62	14153,1	(53,1)	$4\,^3S - 4\,^3P_0$	„
4	7056,56	14167,3	(67,2)	$4\,^3S - 4\,^3P_1$	„
5	7042,06	14196,5	(96,5)	$4\,^3S - 4\,^3P_2$	„
,5	6919,96	14447,0	(47,0)	$4\,^1P - 5\,^1S$	„
,5	6917,84	14451,4	(52,1)	$5\,^1D - 6\,^1F$	„
3	6837,09	14622,1	(22,1)	$4\,^3P_2 - 5\,^3S$	„
2	6823,38	14651,4	(51,4)	$4\,^3P_1 - 5\,^3S$	„
1	6816,83	14665,5	(65,5)	$4\,^3P_0 - 5\,^3S$	„
,5	6775,97	14754,0	(52,9)	$5\,^3D - 11\,^3P$	„
0	6699,46	14922,5	(22,3)	$5\,^3S - 6\,^3P_1$	„
,5	6696,39	14929,3	(29,1)	$5\,^3S - 6\,^3P_2$	„
0	6609,70	15125,1	(24,7)	$5\,^1D - 7\,^1P$	„
,5	6495,45	15391,2	(91,1)	$4\,^3F_4 - 6\,^3D$	„
5	6335,70	15779,2	(79,2)	$4\,^1D - 5\,^1P$	„
10	6243,35	16012,6	(12,6)	$4\,^3P_2 - 4\,^3D_3$	„
7	6231,76	16042,4	(42,5)	$4\,^3P_1 - 4\,^3D_2$	„
5	6226,19	16056,7	(56,9)	$4\,^3P_0 - 4\,^3D_1$	„
3	6201,49*d*	16120,7	(20,6)	$4\,^1F_3 - 6\,^3G$	„
4	6188,39*d*	16167,9	(67,9)	$4\,^3F_4 - 6\,^3G$	„
3	6182,28*d*	16170,8	(70,7)	$4\,^3F_3 - 6\,^3G$	„
2	6181,57*d*	16172,6	(72,8)	$4\,^3F_2 - 6\,^3G$	„
3	6073,17	16461,3	(60,8)	$5\,^3P_2 - 8\,^3S$	„
1	6068,37	16474,3	(73,6)	$5\,^3P_1 - 8\,^3S$	„
,5	6066,40	16479,7	(79,3)	$5\,^3P_0 - 8\,^3S$	„
,5	6061,06	16494,2	(94,1)	$5\,^1P - 8\,^1S$	„
6	6006,38	16644,4	(43,8)	$5\,^3P_2 - 7\,^3D$	„
4	6001,81	16657,0	(56,7)	$5\,^3P_1 - 7\,^3D$	„
1	6001,18	16658,8	(58,4)	$6\,^1S - 15\,P$	„
2	5999,83	16662,5	(62,4)	$5\,^3P_0 - 7\,^3D$	„
5	5972,05	16740,0	(40,3)	$5\,^1P - 8\,^1D$	„
3	5867,81	17037,4	(37,5)	$4\,^3D_1 - 6\,^3F_2$	„
4	5861,53	17055,6	(55,5)	$4\,^3D_2 - 6\,^3F_3$	„
5	5853,62	17078,7	(78,9)	$4\,^3D_3 - 6\,^3F_4$	„
3	5613,19	17810,2	(09,6)	$5\,^1D - 7\,^1F$	„
10	5593,23	17873,8	(73,8)	$4\,^1P - 5\,^1D$	„

Int.	λ_L	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	Kombination	Apparat
3	5502,88	18167,8	(66,9)	$5\,^1D-8\,^1P$	kl. G.
1	5388,48	18553,0	(51,5)	$5\,^1S-7\,^1P$	„
6	5371,84	18610,4	(10,6)	$4\,^3D_{2,3}-7\,^3P$	„
4	5324,61	18775,5	(75,2)	$5\,^1P-9\,^1S$	„
7	5316,07	18805,7	(05,3)	$5\,^3P_2-9\,^3S$	„
5	5312,32	18818,9	(18,1)	$5\,^3P_1-9\,^3S$	„
2	5310,76	18824,5	(23,8)	$5\,^3P_0-9\,^3S$	„
6	5285,85	18913,2	(13,5)	$5\,^1P-9\,^1D$	„
8	5283,77	18920,6	(19,9)	$5\,^3P_2-8\,^3D$	„
6	5280,21	18933,4	(32,7)	$5\,^3P_1-8\,^3D$	„
3	5278,62	18939,1	(38,4)	$5\,^3P_0-8\,^3D$	„
2	5277,68	18942,4	(42,0)	$4\,^3F_4-7\,^3D$	„
2	5276,81	18945,6	(44,8)	$4\,^3F_3-7\,^3D$	„
2	5276,42	18947,0	(46,9)	$4\,^3F_2-7\,^3D$	„
1	5158,187*d*	19381,25	(81,1)	$4\,^1F_3-7\,^3G$	gr. G.
1,5	5145,654*d*	19428,47	(28,4)	$4\,^3F_4-7\,^3G$	„
1	5144,998	19430,95	(31,2)	$4\,^3F_3-7\,^3G$	„
,5	5144,875	19431,41			
,5	5144,413*d*	19433,15	(33,3)	$4\,^3F_2-7\,^3G$	„
1	5100,34	19601,1	(01,2)	$4\,^3D_1-7\,^3F_2$	kl. G.
2	5093,65	19626,8	(26,6)	$4\,^3D_2-7\,^3F_3$	„
4	5085,02	19660,1	(60,2)	$4\,^3D_3-7\,^3F_4$	„
3	5000,97	19990,5	(89,9)	$5\,^1D-8\,^1F$	„
3	4962,10	20147,2	(47,7)	$5\,^1D-9\,^1P$	„
3	4918,98	20323,7	(23,4)	$5\,^1P-10\,^1S$	„
5	4902,77	20391,0	(89,8)	$5\,^3P_2-10\,^3S$	„
3	4899,64	20403,9	(02,7)	$5\,^3P_1-10\,^3S$	„
2	4898,52	20408,6	(08,4)	$5\,^3P_0-10\,^3S$	„
5	4898,76	20407,7	(07,7)	$5\,^1P-10\,^1D$	„
,5	4774,3	26487	(87,6)	$5\,^3S-10\,^3P$	P.
11	4666,8	21422	(22,1)	$5\,^1P-11\,^1S$	„
0	4663,054	21439,16	(39,2)	$3\,^1D-4\,^1P$	gr. G.
,5	4655,05	21476,1	(76,5)	$5\,^1P-11\,^1D$	„
,5	4653,0	21485	(84,5)	$5\,^1D-9\,^1F$	P.
1,5	4650,646	21496,38	(96,6)	$4\,^1F_4-8\,^3G$	gr. G.
2	4650,544	21496,85			
1	4648,62	21505,8	(05,5)	$5\,^1D-10\,P$	„
3,5	4640,384	21543,91	(43,9)	$4\,^3F_4-8\,^3G$	„
4	4640,362	21544,01			
1,5	4639,833	21546,47	(46,7)	$4\,^3F_3-8\,^3G$	„
2	4639,725	21546,97			
1	4636,384	21548,55	(48,8)	$4\,^3F_1-8\,^3G$	„
,5	4639,326	21548,83			
1	4635,7	21565	(63,8)	$5\,^3P_2-10\,^3D$	P.
,5	4633,2	21577	(76,6)	$5\,^3P_1-10\,^3D$	„
,5	4631,5	21585	(82,3)	$5\,^3P_0-10\,^3D$	„
1	4609,7	21687	(87,0)	$4\,^3D-8\,^3P$	„
1	4629,7	21593,6	(93,7)	$5\,^1S-8\,^1P$	„
4	4589,750	21781,58	(81,5)	$4\,^3D_1-8\,^3F_2$	gr. G.
1	4589,689	21781,87	(81,8)	$4\,^3D_2-8\,^3F_2$	„
5	4588,194	21788,97	(88,9)	$4\,^3D_2-8\,^3F_3$	„

Int.	λ_L	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	Kombination	Apparat
,5	4588,082	21789,50	(89,5)	$4\,^3D_2-8\,^3F_3$	gr. G.
6	4585,820	21800,25	(00,3)	$4\,^3D_3-8\,^3F_4$	„
,5	4489,87	22266,15	(66,0)	$5\,^1P-12\,^1D$	„
3	4447,8	22477	(76,5)	$5\,^1D-11\,^1P$	P.
,5	4432,82	22552,7	(52,2)	$5\,^1D-10\,^1F$	gr. G.
1,5	4356,807	22946,15	(46,4)	$4\,^1F_3-9\,^3G$	„
2	4356,711	22946,65			
3,5	4347,802	22993,66	(93,7)	$4\,^3F_4-9\,^3G$	„
4	4347,785	22993,76			
1,5	4347,316	22996,24	(96,5)	$4\,^3F_3-9\,^3G$	„
2,0	4347,228	22996,73			
1,0	4346,918	22998,34	(98,6)	$4\,^3F_2-9\,^3G$	„
,5	4346,866	22998,60			
,5	4332,0	23077,6	(77,6)	$5\,^3S-8\,^3P$	P.
3	4307,20	23210,4	(10,0)	$5\,^1D-12\,^1P$	kl. G.
0,5	4282,97	23341,7	(40,6)	$5\,^1D-11\,^1F$	P.
3	4240,75	23574,1	(73,9)	$5\,^1S-9\,^1P$	kl. G.
4	4227,982	23645,29	(45,3)	$4\,^3D_1-9\,^3F_2$	gr. G.
1,5	4227,923	23645,62	(45,6)	$4\,^3D_2-9\,^3F_2$	„
,5	4227,861	23646,00	(46,2)	$4\,^3D_3-9\,^3F_2$	„
5	4227,493	23648,02	(48.0)	$4\,^3D_2-9\,^3F_3$	„
2	4227,406	23648,52	(48,6)	$4\,^3D_3-9\,^3F_3$	„
0	4226,904	23651,34	(51,2)	$4\,^3D_2-9\,^3F_4$	„
6	4226,812	23651,83	(51,8)	$4\,^3D_3-9\,^3F_4$	„
2	4202,4?[1]	23789	(87.4)	$5\,^1D-13\,^1P$	P.
,5	4168,511	23982,63	(82,9)	$4\,^1F_3-10\,G_4$	„
1	4168,424	23983,13			
3	4160,263	24030,18	(30,2)	$4\,^3F_4-10\,^3G$	„
2,5	4160,239	24030,31			
1	4159,809	24032,80	(33,0)	$4\,^3F_3-10\,^3G$	gr. G.
1,5	4159,725	24033,28			
1	4159,450	24034,87	(35,1)	$4\,^3F_2-10\,^3G$	„
,5	4159,407	24035,12			
0,5	4056,8	24643,0	(42,8)	$5\,^1D-15\,^1P$	P.
0	4039,397	24749,19	(49,5)	$4\,^1F_3-11\,^3G_4$	gr. G.
,5	4039,302	24749,77			
,5	4031,633 *d*	24796,85	(96,8)	$4\,^3F_4-11\,^3G$	„
0	4031,210	24799,46	(99,6)	$4\,^3F_3-11\,^3G$	„
0,5	4031,135	24799,91			
0 *u*	4030,867	24801,56	(01,7)	$4\,^3F_2-11\,^3G$	„
5	4026,5	24828,5	(29,8)	$4\,^1D-6\,^1P$	P.[2]
1	4009,58	24933,2	(32,3)	$5\,^1S-10\,^1P$	gr. G.
0	4005,7	24957	(56,9)	$5\,^1D-10\,^1P$	P.
3	3996,381	25015,57	(15,5)	$4\,^3D_1-10\,^3F_2$	gr. G.

---

[1] Gestört durch Argon 4200,7.

[2] Starke Linie, koinz. mit Helium 4026,19, 4026,36; ohne Helium im Vakuum-Abreißbogen mit Prisma nachgewiesen.

Int.	λ_L	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	Apparat
,5	3996,323	25015,94	(15,8)	$4\,^3D_2 - 10\,^3F_2$	gr. G.
,5	3996,182	25016,83	(16,6)	$4\,^3D_1 - 10\,^3F_2$	„
4	3996,159	25016,97	(16,9)	$4\,^3D_2 - 10\,^3F_3$	„
1	3996,075	25017,49	(17,5)	$4\,^3D_3 - 10\,^3F_3$	„
5	3995,860	25018,83	(18,9)	$4\,^3D_3 - 10\,^3F_4$	„
,5	3988,7	25095	(97) (95,6)	$4\,^3D - 10\,^3P$ $5\,^3S - 9\,^3P$	P.
,5	3946,406 *d*	25332,35	(32,3)	$4\,^1F - 12\,G$	gr. G.
,5	3939,066 *d*	25379,57	(79,6)	$4\,^3F_4 - 12\,G$	„
,5	3938,621 *d*	25382,42	(82,4)	$4\,^3F_3 - 12\,G$	„
10	3900,680	25629,32	(29,3)	$3\,^1P - 3\,^1D$	„
,5	3870,057	25832,1	(32,1)	$4\,^3F_4 - 13\,G$	„
2	3866,160	25858,15	(58,2)	$4\,^1P - 6\,^1S$	„
3	3859,33	25903,9	(03,6)	$5\,^1S - 11\,^1P$	P.
1	3842,317	26018,60	(18,6)	$4\,^3D_1 - 11\,^3F_2$	gr. G.
2	3842,213	26019,30	(19,3)	$4\,^3D_2 - 11\,^3F_3$	„
3	3842,037	26020,49	(20,5)	$4\,^3D_3 - 11\,^4F_4$	„
0	3774,3	26487	(87,6)	$5\,^3S - 8\,^3P$	P.
1	3753,10	26637,1	(36,8)	$5\,^1S - 12\,^1P$	„
3	3738,003	26744,66	(44,7)	$4\,^3P_2 - 6\,^3S$	gr. G.
2	3733,910	26773,98	(74,0)	$4\,^3P_1 - 6\,^3S$	„
1	3731,950	26788,04	(88,1)	$4\,^3P_0 - 6\,^3S$	„
0	3734,805	26767,57	(67,5)	$4\,^3D_1 - 12\,^3F_2$	„
,5	3734,715	26768,21	(68,2)	$4\,^3D_2 - 12\,^3F_3$	„
1	3734,567	26769,27	(69,3)	$4\,^3D_3 - 12\,^3F_4$	„
4	3703,217	26995,88	(95,9)	$4\,^1P - 6\,^1D$	„
,5	3656,319	27342,15	(42,2)	$4\,^3D_3 - 13\,^3F_4$	„
8	3655,000	27352,00	(52,0)	$4\,^3P_2 - 5\,^3D_3$	„
4	3654,979	27352,16	(52,2)	$4\,^3P_2 - 5\,^3D_2$	„
4	3651,090	27381,30	(81,3)	$4\,^3P_1 - 5\,^3D_2$	„
6	3651,064	27381,49	(81,5)	$4\,^3P_1 - 5\,D_1$	„
1	3649,221	27395,31	(95,4)	$4\,^3P_0 - 5\,D_1$	„
1,5	3649,182	28395,61	(95,6)	$4\,^3P_0 - 5\,D_1$	„
1	3603,597	27742,16	—	—	„
2	3597,50	27789,2	(89,2)	$4\,^3D_3 - 14\,^3F_4$	P.
7	3587,441	27867,09	(67,1)	$3\,^3D_1 - 4\,^3F_2$	gr. G.
2 *u*	3587,327	27867,97	(68,0)	$3\,^3D_2 - 4\,^3F_2$	„
1	3587,176	27869,15	(69,2) (69,1)	$3\,^3D_1 - 4\,^3F_3$ $3\,^3D_3 - 4\,^3F_2$	„
8	3587,057	27870,06	(70,1)	$3\,^3D_2 - 4\,^3F_3$	„
3,5	3586,908	27871,23	(71,2)	$3\,^3D_3 - 4\,^3F_3$	„
0	3586,802	27872,04	(72,0)	$3\,^3D_1 - 4\,^3F_4$	„
2	3586,692	27872,90	(72,9)	$3\,^3D_2 - 4\,^3F_4$	„
9	3586,546	27874,04	(74,0)	$3\,^3D_3 - 4\,^3F_4$	„
1	3552,00	28145,2	(45,2)	$4\,^3D_3 - 15\,^3F$	P.
,5	3516,05	28432,9	(32,9)	$4\,^3D_3 - 16\,^3F$	„
0	3463,63	28863,2	(63,2)	$4\,^3D_3 - 18\,^3F$	„
3	3458,230	28908,25	—	—	gr. G.
0,5	3445,60	29014,2	6,2	—	„
2	3444,871	29020,36	10,3	—	„
3	3443,651	29030,64		—	„

Int.	λ_L	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	Apparat
0	3441,53	29048,6	7,8	—	gr. G.
,5	3440,597	29056,41	10,5	—	„
1	3439,352	29066,92		—	„
6	3428,916	29155,39	(55,4)	$4\,^1D-6\,^1F$	„
3	3351,456	29829,23	(29,2)	$4\,^1D-7\,^1P$	„
1	3315,614	30151,67	(51,7)	$3\,^3D_1-5\,^3P_0$	„
0	3314,988	30157,36	(57,4)	$3\,^3D_1-5\,^3P_1$	„
2	3314,889	30158,26	(58,3)	$3\,^3D_2-5\,^3P_1$	„
,5	3313,467	30171,20	(71,1)	$3\,^3D_2-5\,^3P_2$	„
3	3313,351	30172,26	(72,2)	$3\,^3D_3-5\,^3P_2$	„
4	3275,776	30518,35	(18,3)	$4\,^1S-5\,^1P$	„
3	3135,875	31881,05	(81,1)	$4\,^1P-7\,^1S$	„
3	3088,523	32368,56	(68,6)	$4\,^1P-7\,^1D$	„
6	3074,665	32514,08	(14,1)	$4\,^1D-7\,^1F$	„
10	3057,155	32700,66	75,92	—	
8	3050,073	32776,58			
6	3041,278	32871,87	(71,4)	$4\,^1D-8\,^1P$	„
1,5	3026,762	33029,01	(29,0)	$4\,^3P_2-7\,^3S$	„
1	3024,074	33058,37	(58,3)	$4\,^3P_1-7\,^3S$	„
,5	3022,786	33072,44	(72,4)	$4\,^3P_0-7\,^3S$	„
3	3001,82	33303,4	—	—	P.
2	2998,174	33344,23	(44,2)	$4\,^3P_2-6\,^3D$	gr. G.
1,5	2995,524	33373,42	(73,5)	$4\,^3P_1-6\,^3D$	„
1	2994,280	33387,29	(87,6)	$4\,^3P_0-6\,^3D$	„
3	2924,52	34183,7	—	—	P.
,5	2903,74	34428,3	(29,3)	$4\,^3S-5\,^3P_0$	„
1	2903,19	34434,8	(35,0)	$4\,^3S-5\,^3P_1$	„
2	2902,08	34448,0	(47,8)	$4\,^3S-5\,^3P_2$	„
4	2884,20	34661,3	—	—	„
4	2881,463 1)	34694,44	(94,4)	$4\,^1D-8\,^1F$	gr. G.
9	2868,52	34851,0	(51,6)	$4\,^1D-9\,^1P$	P.
3	2840,05	35200,3	—	—	„
2	2837,95	35226,4	—	—	„
1	2820,632	35442,63	(42,6)	$4\,^1P-8\,^1S$	gr. G.
20	2816,179	35498,67	(98,7)	$3\,^1P-4\,^1S$	„
4	2805,65	35634,4	—	—	P.
1	2801,173	35688,83	(88,8)	$4\,^1D-8\,^1P$	gr. G.
1	2769,69	36094,4	—	—	P.
2	2762,460	36188,95	(89,0)	$4\,^1D-9\,^1F$	gr. G.
1	2760,852	36210,02	(10,0)	$4\,^1D-10\,^1P$	„
4 *u*	2748,86	36368 0	—	—	P.
2	2723,091	36712,12	(12,1)	$4\,^3P_2-8\,^3S$	gr. G.
1	2720,918	36741,43	(41,4)	$4\,^3P_1-8\,^3S$	„
,5	2719,862	36755,70	(55,5)	$4\,^3P_0-8\,^3S$	„
2	2718,96	36768,0	—	—	P.
1,5	2709,582	36895,14	(95,1)	$4\,^3P_2-7\,^3D$	gr. G.
,5	2707,444	36924,27	(24,4)	$4\,^3P_1-7\,^3D$	„
0	2706,41	36938,4	(38,5)	$4\,^3P_0-7\,^3D$	„
2	2688,728	37181,27	(81,3)	$4\,^1D-11\,^1P$	„

---

1) In III O des großen Gitters getrennt von Silicium 2881,585.

Int.	λ_L	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	Apparat
3	2683,280	37256,73	(56,7)	$4\,^1D-10\,^1F$	gr. G.
10	2669,166	37453,76	(53,8)	$3^1\,S_0-3\,^3P_1$	"
4	2650,10	37723,2	(23,7)	$4\,^1P-9\,^1S$	P.
3	2640,36	37862,4	(62,0)	$4^1P-9\,^1D$	"
3	2638,695	37886,25	(86,2)	$3\,^3D_1-5\,^3F_2$	gr. G.
,5	2638,625	37887,26	(87,1)	$3\,^3D_2-5\,^3F_2$	"
0	2638,547	37888,37	(88,2)	$3\,^3D_3-5\,^3F_2$	"
4	2638,263	37892,45	(92,5)	$3\,^3D_2-5\,^3F_3$	"
,5	2638,182	37893,62	(93,6)	$3\,^3D_3-5\,^3F_3$	"
0	2637,771	37899,52	(99,4)	$3\,^3D_2-5\,^3F_4$	"
5	2637.696	37900,57	(00,5)	$3\,^3D_3-5\,^3F_4$	"
1	2636,725	37914,55	(14,5)	$4\,^1D-12\,^1P$	"
1	2635,17	37936,9	(36,9)	$3\,^1D_2-4\,^3F_2$	P.
3	2635,03	37939,0	(39,0)	$3\,^1D_2-4\,^3F_3$	"
7	2631,553	37989,07	(89,1)	$3\,^1D-4\,^1F$	gr. G.
7	2627,68	38045,1	(45,1)	$4\,^1D-11\,^1F$	P.
6	2597,18	38491,9	(91,9)	$4\,^1D-13\,^1P$	"
6	2586,95	38644,1	(44,1)	$4\,^1D-12\,^1F$	"
4	2565,68	38964,4	(64,4)	$4\,^1D-14\,^1P$	"
3	2559,614	39056,70	(56,6)	$4\,^3P_2-9\,^3S$	gr. G.
5	2557,71	39085,7	(85,9)	$4\,^3P_1-9\,^3S$	P.
3	2556,78	39099,9	(00,0)	$4\,^3P_0-9\,^3S$	"
4	2556,01	39111,7	(11,7)	$4\,^1D-13\,^1F$	"
5	2552,12	39171,2	(71,2)	$4\,^3P_2-8\,^3D$	"
3	2550,23	39200,5	(00,5)	$4\,^3P_1-8\,^3D$	"
1,5	2549,30	39214,7	(14,6)	$4\,^3P_0-8\,^3D$	"
6	2545,60	39271,6	(71,9)	$4\,^1P-10\,^1S$	"
2	2544,79	39284,2	—	—	"
3	2540,70	39347,4	(47,3)	$4\,^1D-15\,^1P$	"
4	2540,12	39356,4	(56,2)	$4\,^1P-10\,^1D$	"
,5	2533,41	39460,6	(60,2)	$3\,^3D_1-6\,^3P_0$	"
1	2533,16	39464,5	(64,2)	$3\,^3D_2-6\,^3P_1$	"
2	2532,655	39472,5	(72,1)	$3\,^3D_3-6\,^3P_2$	"
3	2532,10	39481,1	(81,1)	$4\,^1D-14\,^1F$	"
1	2527,47	39553,4	—	—	"
1	2526,477	39568,93	(68,9)	$4\,^1S-6\,^1P$	gr. G.
2	2520,64	39660,5	(60,5)	$4\,^1D-16\,^1P$	P.
3	2513,15	39778,7	(78,7)	$4\,^1D-15\,^1F$	"
1	2504,25	39920,1	(20,1)	$4\,^1D-17\,^1P$	"
2	2497,85	40022,4	(22,2)	$4^1\,D-16\,F$	"
0	2490,625	40138,39	—	—	gr. G.
,5	2488,138	40178,60	—	—	"
1	2485,35	40223,6	(23,6)	$4\,^1D-17\,^1F$	P.
1	2485,16	40226,2	—	—	"
1	2483,273	40257,87	—	—	gr. G.
4	2476,30	40370,6	(70,6)	$4^1\,P-11\,^1S$	P.
4	2475,260	40387,72	(87,7)	$3\,^1D-5\,^1P$	gr. G.
	—	—	(92,9)	$4\,^1D-18\,^1F$	koinz.
1	2472,95	40425,3	(25,0)	$4\,^1P-11\,^1D$	P.
,5	2466,28	40534,7	(34,7)	$4\,^1D-19\,^1F$	"
4	2459,82	40641,2	(41,1)	$4\,^3P_2-10\,^3S$	"

Int.	λ_L	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	Kombination	Apparat
,5	2458,88	40656,6	(56,6)	$4\,^1D - 20\,^1F$	P.
2	2458,05	40670,4	(70,4)	$4\,^3P_1 - 10\,^3S$	"
1	2457,20	40684,5	(84,5)	$4\,^3P_0 - 10\,^3S$	"
2	2455,22	40717,3	(17,3)	$4\,^3P_2 - 9\,D$	"
1	2453,47	40746,6	(46,6)	$4\,^3P_1 - 9\,D$	"
,5	2452,59	40760,9	(60,7)	$4\,^3P_0 - 9\,D$	"
3	2427,70	41178,9	(78,9)	$4\,^1P - 12\,^1S$	"
,5	2425,61	41214,4	(14,5)	$4\,^1P - 12\,^1D$	"
2	2393,885	41761,3	(61,3)	$4\,^3P_2 - 11\,^3S$	"
4	2392,15	41790,6	(90,6)	$4\,^3P_1 - 11\,^3S$	"
	—	koinz.	(88,9)	$4\,^1P - 13\,^1S$	"
1	2391,35	41804,6	(04,7)	$4\,^3P_0 - 11\,^3S$	"
2	2390,755	41815,1	(15,1)	$4\,^3P_2 - 10\,^3D$	"
1	2389,08	41844,4	(44,4)	$4\,^3P_1 - 10\,^3D$	"
,5	2388,25	41858,9	(58,5)	$4\,^3P_0 - 10\,^3D$	"
3	2370,23	42177,2	46,54	—	"
4	2369,30	42193,6		—	"
3	2368,11	42214,9		—	"
3	2367,61	42223,8		—	"
1,5	2365,49	42261,6	(61,6)	$4\,^1P - 14\,^1S$	"
2	2350,20	42536,6	—	—	"
2,5	2347,54	42584,8	(84,8)	$4\,^3P_2 - 12\,^3S$	"
1,5	2345,92	42614,2	(14,1)	$4\,^3P_1 - 12\,^3S$	"
0	2345,17	42627,7	(28,2)	$4\,^3P_0 - 12\,^3S$	"
,5	2345,47	42622,3	(22,3)	$4\,^3P_2 - 11\,^3D$	"
1	2344,69	42636,5	(36,5)	$4\,^1P - 15\,^1S$	"
,5	2328,20	42938,4	(38,4)	$4\,^1P - 16\,^1S$	"
2	2326,498	42969,94	(69,9)	$3\,^3D_1 - 6\,^3F_2$	gr. G.
0	2326,440	42971,00	(70,8)	$3\,^3D_2 - 6\,^3F_2$	"
0	2326,374	42972,24	(71,9)	$3\,^3D_3 - 6\,^3F_2$	"
3	2325,497	42988,45	(88,5)	$3\,^3D_2 - 6\,^3F_3$	"
,5	2325,427	42989,75	(89,6)	$3\,^3D_3 - 6\,^3F_3$	"
0	2324,274	43011,05	(11,3)	$3\,^3D_2 - 6\,^3F_4$	"
4	2324,200	43012,42	(12,4)	$3\,^3D_3 - 6\,^3F_4$	"
6	2321,56	43061,32	46,58	75,79	P.
,5	2319,05	43107,90			"
3	2317,48	43137,11	46,58	75,78	"
,5	2314,98	43183,68			"
1 u	2313,53	43210,73			"
,5	2312,47	43230,53			"
1	2313,77	43206,2	(06,0)	$4\,^3P_2 - 13\,^3S$	"
,5	2312,225	43235,1	(35,3)	$4\,^3P_1 - 13\,^3S$	"
,5	2285,69	43737,1	(37,8)	$4\,^3S - 6\,^3P_0$	"
2	2285,52	43740,3	(40,9)	$4\,^3S - 6\,^3P_1$	"
3	2285,17	43747,0	(47,7)	$4\,^3S - 6\,^3P_2$	"
,5	2244,21	44545,2	(44,4)	$3\,^3D_3 - 7\,^3P$	"
4	2243,05	44568,3	(68,3)	$4\,^1S - 7\,^1P$	"
,5	2195,502	45533,59	(33,6)	$3\,^3D_1 - 7\,^3F_2$	gr. G.
1	2194,251	45559,54	(59,6)	$3\,^3D_2 - 7\,^3F_3$	"
1,5	2192,607	45593,71	(93,7)	$3\,^3D_3 - 7\,^3F_4$	"
5	2099,68	47611,3	(11,5)	$4\,^1S - 7\,^1P$	P.
		koinz.	(20,6)	$3\,^3D_3 - 8\,^3P$	

Int.	λ_L	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	Apparat
5	2095,2	47713	(12,9)	$3\,^3D_1-8\,^3F_2$	P.
5,5	2094,8	47722	(21,9)	$3\,^3D_2-8\,^3F_3$	"
6	2094,3	47734	(33,8)	$3\,^3D_3-8\,^3F_4$	"
5	2087,0	47901	(99,7)	$3\,^3P_2-3\,^1D_2$	"
2	2081,5	48026	(25,2)	$3\,^3P_1-3\,^1D_2$	"
3	2073,8	48204	(04,0)	($3\,^1D-5\,^1F$[1])	"
1	2016,09	49585,3	(85,3)	$3\,^3D-9\,^3F$	"
2	1989,85	50238,6	(37,8)	$3\,^1P-4\,^1D$	"
0	1962,0	50952	(52,4)	$3\,^3D_3-10\,^3F_3$	"

Von hier an λ_{Vakuum}. Messungen von **Paschen**, a. a. O., S. 514 an Platte von **Wolff** (Al-Funke).

Int.	$\lambda_{Vak.}$	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	
20	1990,50	50238,6	(37,8)	$3\,^1P-4\,^1D$	
2	1930,93	51788,5			
10	1862,48	53691,9	(91,9)	$3\,^3P_2-4\,^3S$	
7	1858,13	53817,4	(17,4)	$3\,^3P_1-4\,^3S$	
8	1856,00	53879,2	(79,2)	$3\,^3P_0-4\,^3S$	
,5	1768,95	56530,9			
10	1767,60	56573,9		$3\,^3P_2-3\,^3P_1'$	dazwischen:
3	1766,31	56615,2			*PP'*-Gruppe Al I
8	1765,72	56634,1		$3\,^3P_1-3\,^3P_0'$	nach **Millikan**
10	1763,95	56691,0		$3\,^3P_2-3\,^3P_2'$	und **Bowen**
8	1763,79	56696,0		$3\,^3P_1-3\,^3P_1'$	
1	1762,79	56728,3			
7	1761,94	56755,6		$3\,^3P_0-3\,^3P_1'$	
7	1760,09	56815,3		$3\,^3P_1-3\,^3P_2'$	

Vakuumspektrograph (Sawyer)

Int.	$\lambda_{Vak.}$	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination
1	2048,39	48819	820	$4\,^3S-7\,^3P_i$
3	2039,93	49021		
2	2022,80	49436	438	$3\,^1D-6\,^1P$
10	2016,91	49581	581 591	$3\,^3D_i-9\,^3F_i$ $4\,^1S-9\,^1P$
7	1990,53	50238	238	$3\,^1P-4\,^1D$

---

1) Der Term $5\,^1F$ nur so gestützt. Es fehlt $4\,^1D-5\,^1F$ $\lambda_L = 4236,84$

Int.	$\lambda_{\text{Vak.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	Kombination
4	1965,23	50884		
7	1962,67	50951	950 950	$3\,^3D_i - 10\,^3F_i$ $4\,^1S - 10\,^1P$
3	1960,70	51002		
5	1945,35	51404		
5	1939,30	51565,0	64,9	$^3P_2{}' - {}^3P_1{}''$
4	1936,96	51627,1	27,1	$^3P_1{}' - {}^3P_0{}''$
10	1934,75	51686,3	85,8	$^3P_1{}' - {}^3P_1{}''$ } fließen
10	1934,54	51692,0	91,7	$^3P_2{}' - {}^3P_2{}''$ } zusammen
5	1932,43	51748,2	48,1	$^3P_0{}' - {}^3P_1{}''$
5	1930,03	51812,5	12,6	$^3P_1{}' - {}^3P_2{}''$
1	1926,99	51894	896	$4\,^3S - 8\,^3P_i$
2	1925,99	51921	921	$4\,^1S - 11\,^1P$
4	1924,81	51953	952	$3\,^3D_i - 11\,^3F_i$
5	1910,91	52331,1		
4	1906,57	52450,1		
2	1904,38	52510,5		
4	1899,17	52655	654	$4\,^1S - 12\,^1P$
2	1897,49	52701	701	$3\,^3D_i - 12\,^3F_i$
3	1878,48	53234	232	$4\,^1S - 13\,^1P$
1	1877,13	53273	274	$3\,^3D_i - 13\,^3F_i$
15	1862,38	53694,6	91,9	$3\,^3P_2 - 4\,^3S$
		koinz.	705	$4\,^1S - 14\,^1P$
8	1859,99	53764	764	$3\,^1D - 6\,^1F$
10	1858,08	53819,1	17,4	$3\,^3P_1 - 4\,^3S$
8	1855,97	53880,1	79,2	$3\,^3P_0 - 4\,^3S$
3	1854,76	53915	914	$4\,^3S - 9\,^3P$
				koinz. m. $3\,^3P - 3\,^3S$ Al III
2	1848,90	54086	077 088	$3\,^3D_i - 15\,^3F_i$ $4\,^1S - 15\,^1P$
2	1839,64	54358	365	$3\,^3D_i - 16\,^3F_i$?
1	1838,27	54399	401	$4\,^1S - 16\,^1P$
1	1836,97	54437	438	$3\,^1D - 7\,^1P$
6	1834,82	54501,4	02,7	$4\,^3S - {}^3P_0{}''$
8	1832,87	54559,4	61,4	$4\,^3S - {}^3P_1{}''$
10	1828,61	54686,4	87,4	$4\,^3S - {}^3P_2{}''$
	1807,95	55311	306	$4\,^3S - 10\,^3P_i$
				koinz. m. $3\,^3P_2 - X$ Si II
4	1807,40	55328		
0	1776,24	56298	301	$4\,^3S - 11\,^3P_i$
7	1767,76	56568,8	67,5	$3\,^3P_2 - {}^3P_1{}'$
4	1765,82	56630,7	30,7	$3\,^3P_1 - {}^3P_0{}'$
10	1764,01	56689,0	88,4	$3\,^3P_2 - {}^3P_2{}'$ } fließen
8	1763,85$_5$	56694,0	93,0	$3\,^3P_1 - {}^3P_1{}'$ } zusammen
5	1762,00	56753,5	54,8	$3\,^3P_0 - {}^3P_1{}'$
7	1760,15	56813,3	13,9	$3\,^3P_1 - {}^3P_2{}'$
6	1750,56	57125	123	$3\,^1D - 7\,^1F$
5	1739,64	57483	480	$3\,^1D - 8\,^1P$
15	1725,01	57971	969	$3\,^3P_2 - 3\,^3D_i$
10	1721,31	58095	095	$3\,^3P_1 - 3\,^3D_i$
8	1719,43	58159	157	$3\,^3P_0 - 3\,^3D_i$
5	1686,19	59305	303	$3\,^1D - 8\,^1F$

Int.	$\lambda_{\text{Vak.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	Kombination
5	1681,78	59461	460	$3\,{}^1D-9\,{}^1P$
15	1670,81	59851	850	$3\,{}^1S-3\,{}^1P$
5	1644,78	60798	798	$3\,{}^1D-9\,{}^1F$
5	1644,15	60821	819	$3\,{}^1D-10\,{}^1P$
3	1625,60	61516	515	$3\,{}^1P-5\,{}^1S$
4	1618,38	61790	790	$3^1\,D-11\,{}^1P$
4	1616,41	61866	865	$3\,{}^1D-10\,{}^1F$
3	1599,44	61522	523	$3\,{}^1D-12\,{}^1P$
3	1596,02	62656	654	$3\,{}^1D-11\,{}^1F$
2	1584,77	63102	100	$3\,{}^1D-13\,{}^1P$
2	1580,93	63254	253	$3\,{}^1D-12\,{}^1F$
1	1572,97	63574	573	$3\,{}^1D-14\,{}^1P$
1	1569,35	63721	720	$3\,{}^1D-13\,{}^1F$
1	1563,56	63957	956	$3\,{}^1D-15\,{}^1P$
1	1560,35	64088	090	$3\,{}^1D-14\,{}^1F$
0	1555,95	64269	269	$3\,{}^1D-16\,{}^1P$
10	1539,74	64946	942	$3\,{}^1P-5\,{}^1D$
2	1371,26	72925	927	$3\,{}^1P-6\,{}^1S$
6	1350,15	74066	064	$3\,{}^1P-6\,{}^1D$
0	1266,71	78945	950	$3\,{}^1P-7\,{}^1S$
4	1258,88	79436	437	$3\,{}^1P-7\,{}^1D$
3	1211,93	82513	510 511	$3\,{}^3P_2-5\,{}^3S$ $3\,{}^1P-8\,{}^1S$
2	1210,15	82634	636	$3\,{}^3P_1-5\,{}^3S$
1	1209,19	82700	698	$3\,{}^3P_0-5\,{}^3S$
3	1208,35	82757	757	$3\,{}^1P-8\,{}^1D$
5	1191,86	83902	901	$3\,{}^3P_2-4\,{}^3D_1$
4	1190,07	84029	027	$3\,{}^3P_1-4\,{}^3D_1$
2	1189,21	84089	089	$3\,{}^3P_0-4\,{}^3D_1$
1	1179,38	84790	792	$3\,{}^1P-9\,{}^1S$
4	1177,48	84927	930	$3\,{}^1P-9\,{}^1D$
1	1158,14	86345	340	$3\,{}^1P-10\,{}^1S$
3	1157,13	86421	425	$3\,{}^1P-10\,{}^1D$
4	1152,14	86798		
2	1142,97	87491	493	$3\,{}^1P-11\,{}^1D$
	1056,68	94634	633	$3\,{}^3P_2-6\,{}^3S$
0,5	1055,28	94761	759	$3\,{}^3P_1-6\,{}^3S$
2	1049,93	95243	240	$3\,{}^3P_2-5\,{}^3D_1$
1	1048,53	95371	366	$3\,{}^3P_1-5\,{}^3D_1$
0	1047,82	95436	427	$3\,{}^3P_0-5\,{}^3D_1$
1	990,88	100920	917	$3\,{}^3P_2-7\,{}^3S$
0	989,70	101041	043	$3\,{}^3P_1-7\,{}^3S$
0	987.80	101235	233	$3\,{}^3P_2-6\,{}^3D_1$
0	986,55	101363	359	$3\,{}^3P_1-6\,{}^3D_1$
1	955,99	104613	601	$3\,{}^3P_2-8\,{}^3S$
0	954,87	104726	726	$3\,{}^3P_1-8\,{}^3S$
,5	954,35	104783	783	$3\,{}^3P_2-7\,{}^3D$
0	953,18	104912	909	$3\,{}^3P_1-7\,{}^3D$
00	952,43	104995	970	$3\,{}^3P_0-7\,{}^3D$
1	935,20	106929	918	$3\,{}^1S-4\,{}^1P$
0	933,95	107072	060	$3\,{}^3P_2-8\,{}^3D$
0	933,08	107171	186	$3\,{}^3P_1-8\,{}^3D$

Vergleich von Al II Singulets mit Mg I und Wasserstoff
(vgl. S. 558 a. a. O. Triplets)

	n	3	4	5	6	7	8	9	10
^1S	N/n^2	12192,8	6858,4	4389,4	3048,2	2239,5	1714,6	1354,8	1097,4
	Al II	37965,1	14128,0	7623,8	4774,0	3265,3	2377,7	1804,6	1417,6
	Mg I	61672,1	18169,0	9115,8	5485,7	3661,6	—	—	—
^1P	N/n^2	12192,8	6858,4	4389,4	3048,2	2239,5	1714,6	1354,8	1097,4
	Al II	23002,7	11235,6	6498,4	4235,8	2985,9	2225,4	1730,3	1390,7
	Mg I	26620,7	12325,5	6970,0	4463,6	3098	2275	1741	—
^1D	Al II	16595,4	10448,2	6767,1	4486,6	3148,4	2313,4	1770,1	1396,5
	Mg I	15268,9	8537,4	5363,6	3648,7	2631,6	1982,7	1544,9	1237,0
	N/n^2	12192,8	6858,4	4389,4	3048,2	2239,5	1714,6	1354,8	1097,4
^1F	Al II	—	7098,1	4544,3	3154,4	2314,7	1769,6	1396,0	1129,1
	Mg I	—	(6995)	(4469)	(3127)	—	—	—	—
	N/n^2	—	6858,4	4389,4	3048,2	2239,5	1714,6	1354,8	1097,4

Die durch 4 dividierten Terme von Al II sind mit den Termen von Mg I und den Termen N_{Al/n^2} verglichen.

Wir danken Hrn. G. Krüger von der Cornell-University in Ithaka, New York, für seine Mitarbeit an den Experimenten mit dem Vakuumspektrographen.

(Eingegangen 22. Juni 1927)

2. *Über die Diffusion langsamer Elektronen (2—30 Volt) in Wasserstoff und Argon;*

von Ernst Zachmann

Inhaltsübersicht: I. Vorbemerkungen, Problemstellung. — II. Versuchsanordnung. — III. Erzeugung und Messung wohldefinierter, langsamer Elektronenstrahlbündel, Untersuchung und Beseitigung der Fehlerquellen: 1. Elektrische und magnetische Felder; 2. Geometrische Verhältnisse; 3. Vorgänge bei Zusammentreffen der Elektronen mit Mediums- und Wandmolekülen. — IV. Messungen und Ergebnisse: 1. Vorbereitung und Durchführung der Messungen, Kontrollen, Beispiel einer Meßreihe; 2. Auswertungsmethode, Ergebnisse der Diffusionsmessungen in Wasserstoff und Argon. — V. Vergleich der gewonnenen Ergebnisse mit der Gesamtkenntnis: 1. Vergleich mit indirekten Schlüssen aus Messungen des Absorptions- und Wirkungsquerschnitts; 2. Anschluß an bereits vorliegende Diffusionsuntersuchungen. — Zusammenfassung.

I. Vorbemerkungen, Problemstellung.

Beim Zusammentreffen eines Elektrons mit Gasmolekülen treten nach bisheriger Erfahrung folgende Erscheinungen auf[1]):

1. Unbeeinflußter Durchgang durch das Gasmolekül ohne merkliche Änderung der Geschwindigkeit oder der Bewegungsrichtung findet statt bei allerschnellsten und mindestens bis zu einem gewissen Grade bei allerlangsamsten Elektronen.

2. Das Elektron wird unter Verlust seiner kinetischen Energie vom Molekül festgehalten („echte Absorption") und nimmt an dessen ungeordneter Wärmebewegung teil.

3. Das Elektron erleidet eine Verminderung seiner Geschwindigkeit infolge von Energieabgabe an das Molekül.

4. Es findet eine Änderung der Bewegungsrichtung des Elektrons statt. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen *echter*

---

[1] Vgl. zur Darstellung der bisherigen Erfahrung und zur Begriffsbestimmung: P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen. Heidelberg 1918 und 1925.

Reflexion und solchen Richtungsänderungen, die in ihrer Gesamtwirkung auf ein Elektronenstrahlbündel als *Diffusion*[1]) bezeichnet werden. Sie unterscheiden sich dadurch, daß bei der „Diffusion" die mittlere Richtungsänderung klein ist, d. h. daß die Wahrscheinlichkeit der Winkelablenkung sehr schnell mit ihrer Größe sinkt, während bei der Reflexion jede Bewegungsrichtung nach dem Stoße gleich wahrscheinlich ist, so daß das Kennzeichen der „echten Reflexion" die „nahezu allseitige Zerstreuung des auf den gesamten Atomquerschnitt fallenden Strahlenbündels" ist.[2])

Geschwindigkeitsverlust und Richtungsänderung schließen einander nicht aus, sondern sie können gleichzeitig bei *einem* Zusammentreffen eines Elektrons mit einem Molekül auftreten.

Die vorliegende Arbeit will die „Diffusion" von Elektronen in dem Geschwindigkeitsbereich von 30 Volt bis zu möglichst kleinen Werten herab in den Gasen Argon und Wasserstoff durch direkte Versuche bestimmen, da dieser Geschwindigkeitsbereich durch die überraschenden Ergebnisse Hrn. **Ramsauers**[3]) über den Gang des Wirkungs- und Absorptionsquerschnittes mit der Elektronengeschwindigkeit erhöhte Bedeutung gewonnen hat. In der Art der Durchführung weicht die Untersuchung von ähnlichen insofern etwas ab, als durch geeignete Wahl der Gasdrucke dafür Sorge getragen ist, daß die Elektronen längs ihres Weges im Durchschnitt höchstens einmal mit Gasmolekülen zusammentreffen, so daß mit Sicherheit die Vorgänge bei Einzelstößen beobachtet werden. Diese Einschränkung ist von Wichtigkeit, weil die Möglichkeit eines mit gleichzeitigem Geschwindigkeitsverlust verbundenen Diffusionsvorganges besteht, in welchem Falle ein zweites Zusammentreffen des Elektrons mit einem Molekül unter anderen Geschwindigkeitsbedingungen erfolgen würde.

Bei der großen Schwierigkeit der Herstellung langsamer und zugleich wohldefinierter Elektronenstrahlbündel von genügender Intensität wurde zunächst nur eine qualitative Erfassung der Diffusionserscheinungen angestrebt.

---

1) Der Kürze halber sei im folgenden mit „Diffusion" auch die Grunderscheinung der Einzelablenkung bezeichnet, die bei Häufung den eigentlichen Diffusionsvorgang ergibt.

2) **P. Lenard**, Heidelb. Akad. A 1, 1913. S. 10, Fußnote 11.

3) **C. Ramsauer**, Ann. 66. S. 546. 1921.

II. Versuchsanordnung

Die Untersuchung der Wirkung der Diffusionserscheinungen auf ein Elektronenstrahlbündel erfordert die Feststellung der Elektronenverteilung über den Bündelquerschnitt. Aus technischen Gründen wurde die Anordnung so getroffen, daß durch Drehung der Strahl-Erzeugungsvorrichtung sich das Strahlenbündel vor der feststehenden Meßvorrichtung vorbeibewegt. Diese beiden Teile sind derart auf einer (horizontalen) quadratischen Kupferplatte von 30 cm Seitenlänge und 1,7 cm Dicke angeordnet, daß das Strahlenbündel in einer mittleren Höhe von 5,5 cm über der Oberfläche der Kupferplatte in horizontaler Richtung verläuft. Fig. 1 zeigt einen in dieser Höhe durch die Apparatur gelegten Horizontalschnitt. Der größeren Deutlichkeit halber ist die *Strahlerzeugungsvorrichtung* in Fig. 1 nur angedeutet und in Fig. 2 im Längsschnitt vergrößert wiedergegeben. Vgl. auch den vergrößerten (schematischen) Querschnitt in Fig. 3. Sie ist in folgender Weise ausgebildet: Ein (in der Apparatur senkrecht angeordnetes) Messingrohr R_i von 5 mm Durchmesser und 65 mm Länge ist auf einer Seite durch einen 1 mm breiten Längsschnitt aufgeschlitzt. Sein oberes Ende trägt ein Abschlußstück V, in dem ein 1,5 mm starker Messingdraht J so befestigt ist, daß er genau konaxial mit dem Rohr R_i verläuft.

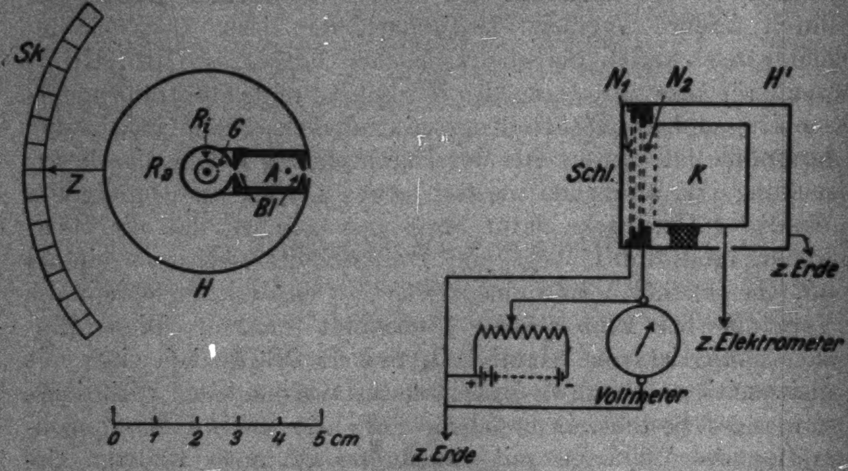


Fig. 1

Außerdem ist in V ein Röhrchen[1]) r_o von etwa 1 mm äußerem Durchmesser befestigt, dessen lichte Weite so klein ist, daß der verwendete Wolfram-Thoriumdraht G von 0,05 mm Durchmesser sich darin gerade noch ohne große Reibung verschieben läßt. Durch das Röhrchen r_o und ein ebensolches r_u, das mit dem unteren Teil von R_1 und J ebenfalls starr, *aber isoliert* verbunden ist, wird die Lage des Glühdrahts bis auf Bruchteile eines Millimeters genau festgelegt, so daß er mit der von den beiden Schlitzkanten gleich weit entfernten Mantellinie des Rohres R_1 zusammenfällt. Der Glühdraht ist am unteren Ende festgeklemmt und wird durch eine an seinem oberen Ende angreifende kleine Messingspiralfeder stets gerade gespannt erhalten. Seine freie Länge zwischen den beiden Führungsröhrchen r_o und r_u beträgt etwa 22 mm. Diese Vorrichtung wird nun wieder von einem mit R_1 konaxialen Rohr R_a von 12 mm lichter Weite umgeben. Dieses ist gegenüber der Mitte des freien Teiles von G durchbohrt und trägt in einem seitlichen Ansatz ein Rohr mit den beiden

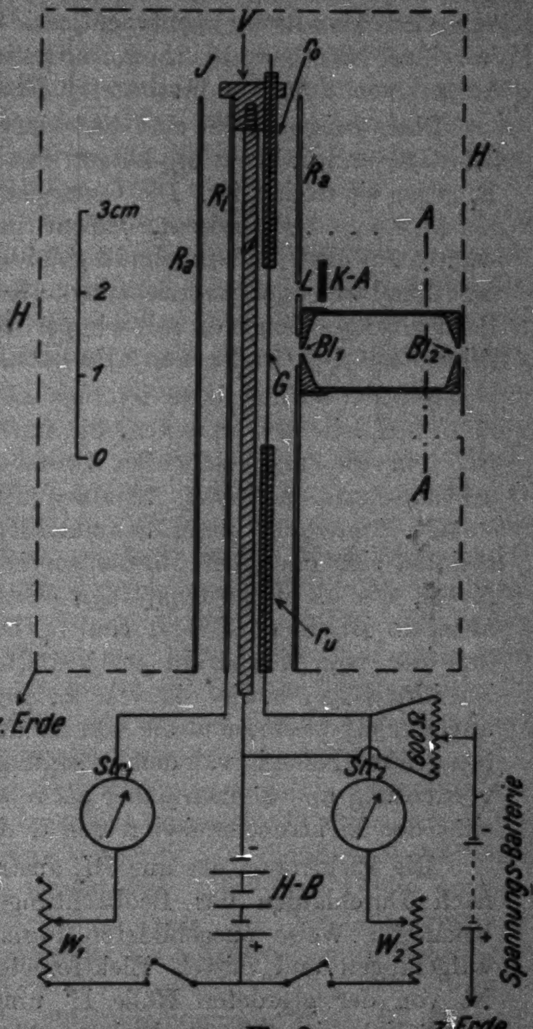


Fig. 2

---

[1]) Solche Röhrchen werden von Uhrmachern zur Anfertigung von Lagern verwendet und sind in Geschäften für Uhrmacherbedarf erhältlich.

Blenden Bl_1 und Bl_2, deren Abstände von der Achse der Anordnung 6,5 mm und 24 mm betragen. Bei einem Teil der Messungen waren anstatt der Punktblenden Schlitze von 0,15 mm Breite und 20 mm Länge in 15 bzw. 25 mm Abstand von der Achse der Anordnung angebracht. Die Blenden sind so justiert, daß ihre Mittelpunkte (bzw. Mittellinien) in der durch die Achsen von J und G bestimmten Ebene liegen.

Diese beiden Teile sind auf einer geerdeten Grundplatte befestigt, und zwar ist R_a leitend mit ihr verbunden, während R_i gegen sie isoliert ist. Die Grundplatte ist um die senkrechte Achse $A \dots A$ drehbar. Ein an ihr angebrachter Zeiger Z erlaubt auf einer in Winkelgrad geteilten Skala Sk die Drehung der Strahlerzeugungsvorrichtung abzulesen. Bei geeigneter Beleuchtung gelingt es mit einiger Übung, die Stellung des Zeigers auf $^1/_{10}$ Grad genau abzulesen.

Mit der Grundplatte ist eine allseits geschlossene Hülle $H \dots H$ leitend verbunden, die nur dem durch die Blenden Bl_1 und Bl_2 ausgeblendeten Strahl Austritt in den Beobachtungsraum (zwischen Strahlenquelle und Auffänger) gestattet. Innerhalb dieser Schutzhülle, zwischen ihr und R_a, befindet sich über dem Blendenrohr eine isolierte Metallplatte K—A, die als *Kontrollauffänger* dient und durch ein 7 mm oberhalb Bl_1 in der Wand von R_a befindliches Loch L einen Teil der vom Glühdraht ausgesandten Elektronen auffängt. Da ihre Lage, sowie die von L, gegenüber dem Glühdraht unverändert bleibt, sind die von ihr aufgefangenen Elektronenmengen unabhängig von den Bewegungen der Strahlerzeugungsvorrichtung und können daher als relatives Maß für die Intensität der Elektronenemission von G dienen.

Die Elektronen des aus Bl_2 austretenden Strahles werden nach Durchlaufen der Beobachtungsgasstrecke in einem in bekannter Weise ausgebildeten *Faradaykäfig* K (vgl. Fig. 1) aufgefangen und mittels Elektrometer gemessen. Der Käfig ist von der geerdeten Hülle H' umgeben, in deren Vorderwand sich ein 0,8 mm breiter, 20 mm langer, senkrechter Schlitz *Schl* befindet. Zwischen diesem und K sind zwei voneinander und von H' isolierte Doppelnetze N_1 und N_2 angebracht. Der Abstand des Schlitzes *Schl* von Bl_2 beträgt maximal 7,5 cm; durch Verlängern von H und K mittels geeigneter Zwischenstücke läßt er sich verringern. Die Leitung von K zu dem zur Messung dienenden Elektrometer und die Spannungszuleitungen zu N_1 und N_2 sind, durch Bernstein isoliert, durch die Kupferplatte nach unten ausgeführt.

Die *Schaltung des Auffängers* zur Aufnahme von Gegenspannungskurven und von Verteilungskurven mit Gegenfeld zur Abhaltung von Sekundärelektronen, negativen Trägern und verlangsamten Elektronen geht aus der der Fig. 1 beigegebenen schematischen Schaltskizze hervor. Für bestimmte Zwecke, z. B. zur Abhaltung positiver Träger, kann das Netz N_1 auch ein Sonderpotential erhalten.

Die *Schaltung der Strahlerzeugungsvorrichtung* ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. Sie ist aus später (III, 1) noch zu besprechenden Gründen (nämlich mit Rücksicht auf das Magnetfeld des Glühstroms) folgendermaßen durchgeführt. Der negative Pol einer Heizbatterie H—B ist mit dem unteren Ende von J verbunden. Der positive Pol liegt in getrennten Leitungen, die je einen Widerstand (W_1 bzw. W_2) und Strommesser (Str_1, Str_2) enthalten, an den unteren Enden von R_i und G, so daß es möglich ist, die Stromstärken in R_i und G unabhängig voneinander zu regeln. Die Beschleunigungsspannung ist in der Weise angelegt, daß die freien Enden von G und J (d. h. wegen des im Vergleich zum Glühdrahtwiderstand kleinen Widerstandes von J, r_o und r_u praktisch die Enden von G) durch einen Widerstand von ~ 600 Ohm verbunden sind, an dessen Mitte die (negative) Beschleunigungsspannung liegt. Dadurch ist erreicht, daß die der Blende Bl_1 gegenüberliegende Mitte des Glühdrahtes diese Spannung besitzt.

Der *Versuchsraum* wird abgegrenzt durch den glatt abgedrehten Kupferteller und eine Glasglocke[1]) von etwa 35 cm Höhe und 22 cm mittlerer lichter Weite, die einen Schliffrand von 29,5 cm äußerem Durchmesser und 2 cm Breite besitzt. Die sehr weiten Verbindungsröhren zum Mc Leod und zur Pumpe sind auf der Unterseite des Kupfertellers an Bohrungen angeschlossen.

In die zur Pumpe führende Leitung sowie in die zum Mc Leod führende Leitung sind Kühlrohre eingeschaltet, die eine wirksame Befreiung des Versuchsraumes von Fett- und Quecksilberdämpfen gewährleisten. Um die hauptsächlichste und gefährlichste Fettdampfquelle unschädlich zu machen, nämlich die einen Ring von 29,5 cm äußerem Durchmesser bildende Dichtungsfläche zwischen Glasglocke und Kupferteller, wurde folgende sich gut bewährende Einrichtung getroffen: In die Kupferplatte ist ein 10 mm tiefer und 5 mm breiter Ringkanal von 27,5 cm äußerem Durchmesser eingedreht. Dadurch wird die Berührungsfläche von Glocke und Teller getrennt in einen äußeren Ring von 29,5 cm (äußerem) Durchmesser und 1 cm Breite und einen inneren Ring von 27 cm äußerem Durchmesser und 0,5 cm Breite. Von diesen ist nur der äußere gefettet, während der innere nicht gefettet ist, also einen sehr schmalen Spalt bildet (der Dicke der Fettschicht entsprechend), durch den die Fettdämpfe nur langsam hindurchdiffundieren können. Der Ringkanal steht andererseits mit der Kühlung in der Hauptpumpleitung in Verbindung, so daß zwar zwischen ihm und dem Hauptversuchsraum Druckausgleich stattfinden kann, aber die Fettdämpfe unterwegs abgefangen werden.

---

[1]) Die Glocke war in Anpassung an die hier vorliegenden Verhältnisse in ausgezeichneter Beschaffenheit von der Firma E. Gundelach in Gehlberg hergestellt, der für ihr liebenswürdiges Eingehen auf unsere Wünsche auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Die Verwendung eines derartig großen Versuchsraumes von etwa 12—14 l Inhalt ist nicht so bedenklich, als es auf den ersten Blick vielleicht erscheint, da die zur Verfügung stehenden *Pumpen* (eine Hanff-Buestsche Quarzstufenstrahlpumpe mit einer Pfeifferschen Zylinderölpumpe als Vorpumpe) eine Evakuation des ganzen Raumes innerhalb kurzer Zeit gestatteten. Die Vorteile der Anordnung sind dagegen sehr groß. Einmal fallen irgendwelche Änderungen des Gasinhaltes durch Gasabgabe seitens des Glühdrahtes oder der Metallteile weniger ins Gewicht als bei kleinen Räumen. Die dadurch hervorgerufene Druckänderung betrug während 1—2stündiger Dauer einer einzelnen Versuchsreihe nie mehr als 0,5 bis $1,0 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. — Andererseits hat der Aufbau der Apparatur auf einem Pumpteller den Vorzug leichter Zugänglichkeit, so daß Änderungen, wie z. B. das Einziehen eines neuen Glühdrahtes u. a. m. sich in sehr kurzer Zeit ausführen ließen. Die *Einführung der Gase* in die Apparatur geschah in einfacher und schneller Weise mittels eines Prytzverschlusses unter Benutzung der von Hrn. Brüche[1]) beschriebenen Vorratsgefäße.

---

[1]) Zeitschr. f. techn. Physik 5. S. 142. 1924. Fig. 2.

III. Erzeugung und Messung wohldefinierter, langsamer Elektronenstrahlbündel; Untersuchung und Beseitigung der Fehlerquellen

In experimenteller Hinsicht läuft die vorliegende Aufgabe erstens darauf hinaus, ein möglichst schmales Elektronenstrahlbündel von kreisförmigem Querschnitt herzustellen, in dem die Elektronendichte symmetrische Verteilung in bezug auf die Bündelachse aufweist. Zweitens handelt es sich darum, die Elektronenverteilung über den Bündelquerschnitt richtig auszumessen. Die Erfüllung dieser Forderungen hängt von einer Anzahl von Faktoren ab, die sich in drei Gruppen einordnen lassen:

1. Wirkung elektrischer und magnetischer Felder auf Strahlerzeugung und Strahlverlauf.
2. Einfluß der geometrischen Verhältnisse der Versuchsanordnung.
3. Einfluß der Erscheinungen bei Zusammentreffen der Strahlelektronen mit Molekülen des durchsetzten Mediums und der getroffenen Apparaturteile.

Diese Einflüsse und die zu ihrer Ausnutzung bzw. Ausschaltung nötigen Maßnahmen seien nun im folgenden besprochen.

1. Elektrische und magnetische Felder

Sieht man der Einfachheit halber zunächst einmal von dem Erdmagnetfeld ab, so ist für die Strahlerzeugung maßgebend der Einfluß des die Elektronen beschleunigenden elektrischen Feldes und bei Verwendung eines Glühdrahtes der Einfluß des vom Glühstrom erzeugten magnetischen Feldes. Es handelt sich nun darum, eine Anordnung zu finden, die mit möglichst günstigem elektrischem Feld ein geringes magnetisches Feld vereinigt. Von diesem Gesichtspunkt aus ist die in Teil II, S. 23 ff., beschriebene, in Fig. 2 dargestellte Konstruktion der Elektronenquelle entstanden. Ein Zylinderkondensator mit der Elektronenquelle als innerer Elektrode zeigt radialen Verlauf der Feldkraftlinien und hat außerdem den Vorteil, daß in der Nähe des Glühdrahtes der Spannungsabfall am größten ist, so daß die Elektronen besonders stark beschleunigt werden in der Zone, wo sie Störungen durch Raumladungserscheinungen u. a. m. ausgesetzt sind. Von der allgemeinen Verwendung des einfachen Glühdrahtes als Innenelektrode, bei der das elektrische Feld und die Strahlintensität günstiger wären als bei der oben angegebenen Anordnung, mußte jedoch abgesehen werden, weil es nur in Einzelfällen gelang, die Störungen durch den Einfluß des Glühstrommagnetfeldes unschädlich zu machen.[1]) (Die Stärke dieses Magnetfeldes beträgt bei dem maximalen zur Anwendung gekommenen Heizstrom von 0,45 Weber[2]) 0,15 Gauss in einem Abstand von 6 mm vom Glühdraht, also etwa am Ort der ersten Blende.) — Der Konstruktion der hauptsächlich benutzten Anordnung liegt der Gedanke zugrunde, eine Annäherung zu schaffen an den Fall eines stromdurchflossenen Rohres mit einem konaxialen Draht als Stromrückleitung. In diesem Fall ist im Raum außerhalb des Rohres kein Magnetfeld vorhanden. Da aus technischen Gründen die Durchführung in der Form eines durch den Strom zum Glühen zu bringenden Röhrchens mit innerer Rückleitung nicht möglich war, wurde der Ausweg gewählt, nur einen Teil des stromführenden Rohres als Glühdraht auszubilden, der in der schon beschriebenen Weise in einem Längsschlitz des Rohres verläuft. Die Annäherung an den Idealfall ist dadurch erreicht, daß die durch Glühdraht

Tabelle 1

Abstand von Glühdrahtachse mm	Feldstärken in Gauss/Weber[2]) bei		
	Glühdraht allein	Glühdraht + innere Rückleitung	Kompensiertes System
0,125	16	15,2	10,15
0,25	8	7,3	3,68
0,5	4	3,3	1,22
1,25	1,6	1,1	0,40
2,5	0,8	0,4	0,04

---

[1]) Diejenigen Meßergebnisse, bei denen durch sorgfältige Überwachung des Glühstromes dieser störende Einfluß ausgeschaltet war, z. B. die auch in die Endkurven aufgenommenen Argonwerte für 2, 6,5 und 13 Volt, sind als einwandfrei anzusehen, wie auch der gute Anschluß an die übrigen Werte beweist. Die beschriebenen Störungen machen sich durch eine Verschiebung der bei geändertem Heizstrom aufgenommenen Kurven bemerkbar; vgl. z. B. die in Fig. 10 gestrichelt eingezeichnete Kurve für $50 \cdot 10^{-4}$ mm Druck.

[2]) 1 Weber = $^1/_{10}$ C.G.S. = 1 Amp. Vgl. P. Lenard, Heidelb. Akad. A 7, 1917. S. 12.

und Rohr fließenden Ströme im Verhältnis: $\frac{\text{Schlitzbreite}}{\text{Rohrumfang}}$ gewählt wurden. Die mit dieser Anordnung erzielte Kompensation des Glühstrom-Magnetfeldes sei durch einige Zahlen veranschaulicht. Tab. 1 zeigt für die hier verwandte Anordnung die durch den Glühstrom Eins hervorgerufenen Feldstärken¹) auf der durch den Glühdraht gehenden radialen Symmetrielinie. Es ergibt sich daraus, daß bei der geschilderten Anordnung das Feld schon in 2,5 mm Entfernung von Glühdraht praktisch nicht mehr von Einfluß auf die Elektronenbewegung ist.

Der *Einfluß des magnetischen Erdfeldes* besteht einmal in einer Ablenkung des ganzen Strahlbündels, dann aber auch in einer „Entmischungswirkung“ infolge der verschieden starken Ablenkung der einzelnen in ihrer Geschwindigkeit ja nicht einheitlichen Strahlelektronen. So werden z. B. in einem 5—6 Voltstrahlen enthaltenden Strahlbündel von 5,5 Volt mittlerer Geschwindigkeit die 5-Voltstrahlen auf einer Strecke von 7,5 cm um 21,1 mm abgelenkt, die 6-Voltstrahlen um 19,0 mm, was eine merkliche Verschiedenheit der beiden Strahlhälften in bezug auf Geschwindigkeitsverteilung zur Folge haben muß. Bei Kompensation des Erdfeldes bis auf $^1/_{10}$ seines Wertes sind die entsprechenden Ablenkungen 2,2 mm und 2,0 mm, so daß die „entmischende“ Wirkung (entsprechend 0,2 mm) praktisch als aufgehoben betrachtet werden kann.

Die auch in diesem Fall noch merkliche (~ 2 mm) Gesamtverschiebung der Verteilungskurve beeinträchtigt die Verwertung der Kurven nicht; es lassen sich schwach gegeneinander verschobene Kurven durch einfache Parallelverschiebung in vergleichbare Lage bringen, ein Verfahren, das sich durch den Erfolg als berechtigt erwies.

---

1) Diese sind gegeben durch folgenden Ausdruck: Es ist:

$$\mathfrak{H}_{J,\,\text{total}} = \mathfrak{H}_{Ri} + \mathfrak{H}_{Gl} - \mathfrak{H}_J$$

$$= \frac{2J\cdot r}{2r\pi}\,2\int\limits_{\varphi_0}^{\pi} \frac{\sqrt{R^2+r^2-2Rr\cos\varphi - r^2\sin^2\varphi}}{R^2+r^2-2Rr\cos\varphi}\,d\varphi + \frac{2J\cdot\varphi_0}{(R-r)\pi} - \frac{2J}{R},$$

wobei R der Abstand des Aufpunktes von der Achse der Anordnung, r der Radius des Röhrenleiters Ri, φ_0 der halbe Öffnungswinkel des Schlitzes, J der Gesamtstrom ist. Die x-Komponenten heben sich auf der Symmetrielinie paarweise weg.

Die *Kompensation des Erdfeldes* geschah durch einen senkrecht zu den Kraftlinien gestellten Kreisstrom. Die notwendige Stromstärke wurde vor Beginn der einzelnen Meßreihen so festgestellt, daß zunächst mit Hilfe des aus den Blenden austretenden Lichtstrahls die Strahlenquelle genau auf die Käfigöffnung einjustiert wurde. Dann wurden bei verschiedenen Stromstärken im Kompensationskreis die in den Käfig gelangenden Elektronenmengen gemessen und graphisch die Stromstärke festgestellt, die die maximale Menge ergab.

2. Geometrische Verhältnisse

Die geometrischen Verhältnisse sind von großem Einfluß auf die Struktur des Elektronenstrahls. Bei Verwendung eines Glühdrahtes ist die Ausdehnung der Elektronenquelle in einer Richtung sehr beträchtlich, in der dazu senkrechten sehr gering. Es ist daher sehr wichtig, die zur Erzielung eines wohlbegrenzten Strahles notwendigen Blenden (mindestens 2) so zu justieren, daß die Achse des Innenleiters, die des Glühdrahtes und die Mittelpunkte (bzw. Mittellinien) der Blenden in einer Ebene liegen. Bei ungenügender Justierung kann der Fall eintreten, daß das die erste Blende verlassende Bündel von der zweiten Blende gar nicht oder nur in einer Randpartie erfaßt wird, so daß aus der zweiten Blende entweder überhaupt nichts oder ein Bündel mit unsymmetrischer Mengenverteilung herauskommt. Es wird weiter unten im Zusammenhang mit anderen Störungserscheinungen an Hand einiger Beispiele gezeigt werden, wie genau die hier notwendige Justierung sein muß.

Auch bei der Form der Auffangevorrichtung sind die geometrischen Verhältnisse von entscheidendem Einfluß. Es handelt sich ja darum, die Elektronenverteilung in dem von den Blenden ausgehenden Strahlenkegel als Funktion des senkrechten Abstandes von der Symmetrieachse des Kegels festzustellen. Bei kreisförmiger Auffangeöffnung des zur Messung dienenden Käfigs besteht die Gefahr, daß die bei der Schwenkung des Käfigs beschriebene Bahn des Mittelpunkts der Käfigblende die Symmetrieachse des Strahlenkegels nicht trifft, so daß unter Umständen ein gänzlich falsches Bild der Mengenverteilung entsteht. Die hier benutzte Anordnung besitzt statt einer runden Blendenöffnung am Käfig einen schmalen (im Idealfall unendlich langen) Schlitz, der durch den Strahlenkegel senkrechte Schnitte legt, so daß alle Elektronen erfaßt und gemessen werden, die auf dem durch die Schlitzbreite gegebenen senkrechten Streifen auftreffen. Dadurch ist vor allem die Gewähr gegeben, daß obiger Fehler vermieden ist. Außerdem wird eine Vergrößerung der in den Käfig gelangenden Gesamtintensitäten erreicht, was wiederum erlaubt, die Schlitzbreite sehr klein zu wählen, und schließlich ist damit auch eine relativ einfache Möglichkeit gegeben, die gemessenen Kurven auf rechnerisch-graphischem Wege in die wirklichen Verteilungskurven umzuformen, wenn als Ausgangsblenden Punktblenden benutzt werden. (Vollkommene Axialsymmetrie des Strahls selbst ist hierzu natürlich auch noch Voraussetzung.)

3. Vorgänge bei Zusammentreffen der Elektronen mit Mediums- und Wandmolekülen

Zu den geometrischen Einflüssen auf die Struktur des Strahles treten nun, abgesehen von der zu untersuchenden Diffusion, noch solche hinzu, die ihre Ursache im *Zusammenwirken der Elektronen mit den von ihnen getroffenen Molekülen der Metallwände und des Gases haben.*

Reflexion der Elektronen an den von ihnen getroffenen Metallteilen der Blenden, der Netze und des Auffängers.

Sekundärstrahlung der getroffenen Metallteile.

Bildung von *Trägern* im Gase und *Sekundärstrahlung aus getroffenen Gasmolekülen.*

Als Folge dieser Erscheinungen können auftreten:

A. *Vor* Eintritt in die Käfigöffnung.

a) Änderung der Mengenverteilung in dem Elektronenbündel durch solche Elektronen, die von den Kanten der Blenden reflektiert sind.

b) Beimengung der durch Sekundärstrahlung von den Blenden weggehenden langsamen Elektronen.

c) Änderung der Geschwindigkeitsverteilung im Strahl durch Energieabgabe an Gasmoleküle.

d) Beimengung von Sekundärstrahlung aus getroffenen Gasmolekülen, Beimengung von dabei entstehenden positiven Trägern und den durch Absorption primärer oder sekundärer Elektronen entstandenen negativen Trägern.

B. *Nach* Durchgang durch die Eintrittsblende des Käfigs:

a) Verminderung der aufgefangenen Elektronen durch Reflexion am Käfig.

b) Beimengung der Sekundärstrahlung von den Netzen und Aussendung von Sekundärstrahlung vom Käfig.

Im einzelnen seien folgende Punkte genauer hervorgehoben:

Reflexion an den Ausgangsblenden wirkt in ganz besonderem Maße schädlich bei Untersuchungen, wo es, wie im hier vorliegenden Fall, auf möglichst wohldefinierte und wohlgeordnete Elektronenverteilung im Strahl ankommt. An einigen besonders typischen durch ungenügende Justierung zustande gekommenen Beispielen sei ihre Wirkung gezeigt. Wie die (schematische) Darstellung der geometrischen Verhältnisse (Fig. 3) zeigt, war das die beiden Blenden (Bl_1 und Bl_2) haltende Rohr gegen seine richtige Stellung verschoben. Die durch die Mittelpunkte der beiden Blendenöffnungen gelegte Gerade (Rückverlängerung von P) trifft zwar den Glühdraht[1]), geht aber über[2]) dem Mittelpunkt der Glühvorrichtung (Mittelpunkt von J) um 0,3 mm vorbei. Sie fällt also nicht mit dem durch den Mittelpunkt der Glühvorrichtung und den Glühdraht bestimmten Radius zusammen. Dieser Radius ist aber die Hauptrichtung (Achse) des Elektronenstrahlbündels. Dieses verläuft also etwas schräg nach oben und trifft infolgedessen teilweise streifend die innere (obere) Fläche des Blendenkanals der (dem Glühdraht näher gelegenen) Blende Bl_1. Ein Teil der Elektronen wird dort reflektiert und bildet einen Nebenstrahl, der sich dem unbeeinflußt durchgegangenen Strahl teilweise überlagert. Eine unter diesen Bedingungen gemessene

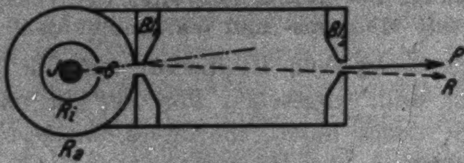


Fig. 3

---

[1]) Die Justierung des Blendenträgers gegen die Glühvorrichtung wurde so vorgenommen, daß dies der Fall war.

[2]) Die Bezeichnungen „über“, „oben“ usw. beziehen sich auf Fig. 3, nicht auf die Wirklichkeit.

Kurve der Elektronenverteilung in dem Strahlbündel zeigt Fig. 4. Die ausgezogenen Kurven stellen die experimentell gefundenen Verteilungen dar, die sich leicht in die gestrichelten Verteilungskurven zerlegen lassen. (Zugleich illustriert Fig. 4 sehr schön den störenden Einfluß des Glühstrommagnetfeldes in der dünn ausgezogenen Kurve. Diese ist breiter als die bei Kompensation des Feldes gewonnene Kurve und zeigt die Störung infolge der Reflexionserscheinungen in stärkerem Maße.)

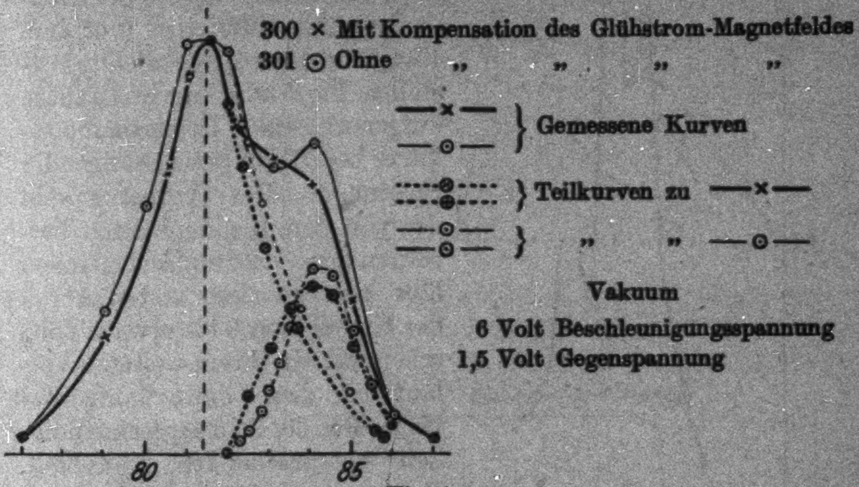
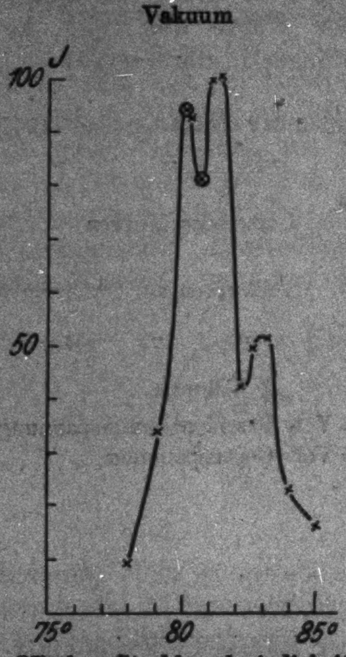


Fig. 4.

Daß auch an beiden Kanten einer Blende Reflexion stattfinden kann, ist aus Fig. 5 zu ersehen, welche die Verteilung in einem 30-Volt-Strahl bei 29,5 Volt Gegenspannung wiedergibt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß hier echte Reflexion ohne größeren Geschwindigkeitsverlust auftritt.

Diese Fehler können dadurch vermieden werden, daß man durch peinlich genaue Justierung das Auftreten von Reflexionserscheinungen möglichst verhindert, und dadurch, daß man die Stärke der Reflexion selbst verringert, indem man die Blendenkanten möglichst scharf macht und berußt. Es ist dann möglich, auch mit ganz engen Blenden zu arbeiten.

Ebenfalls Anlaß zu Täuschungen über die Diffusionseigenschaften des Gases können diejenigen der obengenannten Erscheinungen geben, die zu dem in seiner Geschwindigkeitszusammensetzung ursprünglich homogenen Strahl Anteile von anderer Geschwindigkeit liefern, die dann durch die Beobachtungsgasstrecke mitgeführt werden. Hierzu gehören die Sekundärstrahlung an den Blenden, die Erzeugung von Trägern und Sekundärstrahlung im Gase, und das Auftreten von Geschwindigkeitsverlusten. Während die Verteilung im Gase durch alle drei Erscheinungen beeinflußt wird, ist dies im Vakuum nur infolge der Sekundärstrahlung der Blenden möglich. Die hierdurch bedingte Änderung des Strahles läßt sich durch Strahlanalyse mit Hilfe eines (vor dem Käfig angelegten) Gegenfeldes feststellen. Fig. 6 zeigt eine im Vakuum aufgenommene Gegenspanungskurve bei 20 Volt beschleunigender Spannung. Das Vorhandensein der von den Blendenkanten herrührenden Sekundärelektronen läßt sich an dem ersten Abfall der Kurve (von 0 bis etwa 5 Volt) erkennen. In ihrem weiteren Verlauf ist diese dann horizontal bis zu dem der Primärgeschwindigkeit entsprechenden Endabfall. Bei Anwesenheit von Gas kommen die anderen geschilderten Erscheinungen hinzu. Die Hauptänderung der Geschwindigkeitsverteilung, die dadurch bewirkt wird, ist das Auftreten einer Geschwindigkeitsverluststufe, die das Vorhandensein solcher Elektronen anzeigt, die einen Teil ihrer Energie an getroffene Atome abgegeben haben. Fig. 7 ist bei 30 Volt Beschleunigungsspannung in Argon aufgenommen und zeigt in ihrem ersten Abfall das Vorhandensein von Sekundärelektronen, in der zwischen 16 und 20 Volt auftretenden Stufe das Vorhandensein von Elektronen, die Geschwindigkeitsverluste von etwa 13 Volt erlitten haben.[1]) Das Auftreten solcher stufenweisen



Mittlere Strahlgeschwindigkeit
30 Volt, Gegenspannung 29,5 Volt
Schlitzblenden 0,1 mm unberußt
Fig. 5

---

[1]) Damit ist das Auftreten stufenweiser Geschwindigkeitsverluste bei Argon sichergestellt, das Hrn. H. F. Mayer entgangen zu sein scheint. Vgl. H. F. Mayer, Ann. 64. S. 461. Anm. 3. 1921.

Verluste konnte mehrfach beobachtet werden, allerdings nur bei genügend hohen Gasdrucken (etwa $^1/_{100}$ mm Hg). In dem ersten Abfall der Kurve stecken außer den von den Blenden herrührenden Sekundärelektronen noch die aus Gasmolekülen befreiten Sekundärelektronen und die durch Absorption gebildeten negativen Träger. Ein Einfluß positiver Träger (die an sich als Reste der Sekundärstrahlen abgebenden Gasatome zunächst auftreten müssen) ist von vornherein sehr unwahrscheinlich, da die positiven Träger im Gase stets in der Minder-

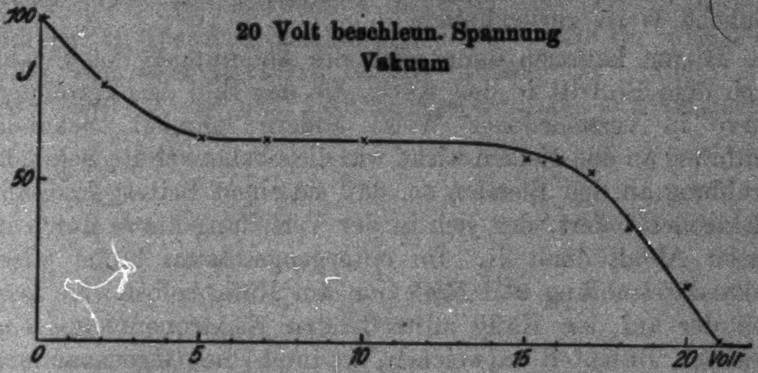


Fig. 6

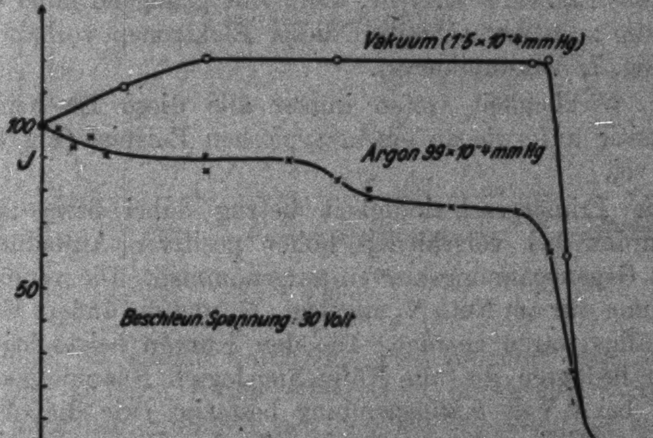


Fig. 7

zahl sind und im feldfreien Raum durch Rekombination mit den viel häufigeren negativen Trägern ausgeschaltet werden. Sie lassen sich auch leicht durch ein ganz kleines positives Gegenfeld vor dem Käfig von diesem fernhalten. Die negativen Träger und verlangsamten Elektronen lassen sich auf ähnliche Weise zurückhalten.

Hierzu kommen dann noch die Änderungen des Strahles nach dem Eintritt in den Käfig, die das Bild der Verteilungskurve in verschiedener Weise ändern können. Sekundärstrahlung an den Netzen wirkt wie die obenerwähnte Sekundärstrahlung an den Blenden so, daß sie einen Beitrag langsamer Elektronen liefert, der sich in der Verteilungskurve durch den ersten Abfall darstellt. Im entgegengesetzten Sinne wirken Sekundärstrahlung und Reflexion am Käfig selbst. Sie lassen von der auf den Käfig auftreffenden Elektronenmenge einen gewissen Bruchteil entweichen, wodurch die Gegenspannungskurve, bei welcher entweder N_1 oder N_2 gegen den Käfig und seine Hülle negativ sind, in ihrem ersten Teil ansteigt und erst konstante Endwerte erreicht, wenn eine genügend hohe Gegenspannung zum Zurücktreiben dieser Elektronen vorhanden ist (vgl. Fig. 7, Vakuumkurve).

In Wirklichkeit treten immer alle diese Erscheinungen gleichzeitig auf, wie an einem typischen Beispiel (Fig. 8) dargelegt sei.

Die Primärgeschwindigkeit betrug dabei etwa 22 Volt. Es wurden bei verschieden hoher positiver Aufladung des Käfigs Gegenspannungskurven aufgenommen. Die verzögernde Spannung war am Netz N_2 angelegt; N_1 und die äußere Hülle H' des Käfigs waren geerdet. Die den Kurven beigeschriebenen Zahlen bedeuten die am Käfig angelegten Spannungen. Die Kurve bei 0 Volt Käfigspannung bestätigt (wie die oben besprochene Vakuumkurve der Fig. 7) das Vorhandensein von Reflexion und Sekundärstrahlung am Käfig. Daß außerdem Sekundärstrahlung von den vom Strahl getroffenen Teilen der Netze N_1 und N_2 ausgeht, läßt sich aus der Kurve für + 8 Volt Käfigspannung schließen. Bei der Netzspannung 0 nämlich werden die am Netz N_2 (in geringen Mengen auch die an N_1) erzeugten Sekundärelektronen zum Käfig hingezogen, während gleichzeitig von diesem ein Teil der primären mit insgesamt 30 Volt Geschwindigkeit ankommenden Elektronen reflektiert wird. Diese Mengen können sich nun z. B. wie im vorliegenden Fall, gerade kompensieren. Erhöht man nun die Spannung von N_2 auf z. B. 10 Volt, so kommen die Primärelektronen nur noch mit 10 Volt Geschwindigkeit an N_1 an und lösen dort keine oder nur sehr wenig Sekundärelektronen aus, während immer noch ein merklicher Bruchteil der am Käfig ankommenden Elektronen reflektiert wird, so daß im ganzen der Käfig sich weniger stark negativ auflädt als vorher. Hat schließlich N_2 eine der Strahlgeschwindigkeit nahekommende Spannung, so werden durch das Feld zwischen N_2 und dem Käfig die an dem Käfig reflektierten Elektronen zum Käfig zurückgetrieben, wodurch sich der Wiederanstieg bis zum Anfangswert erklärt. Bei + 2 Volt Käfigspannung kompensieren sich die vom Käfig weggehenden und die zu ihm hingehenden Elektrizitätsmengen gerade, wie sich aus dem horizontalen Verlauf der Gegenspannungskurve schließen läßt.

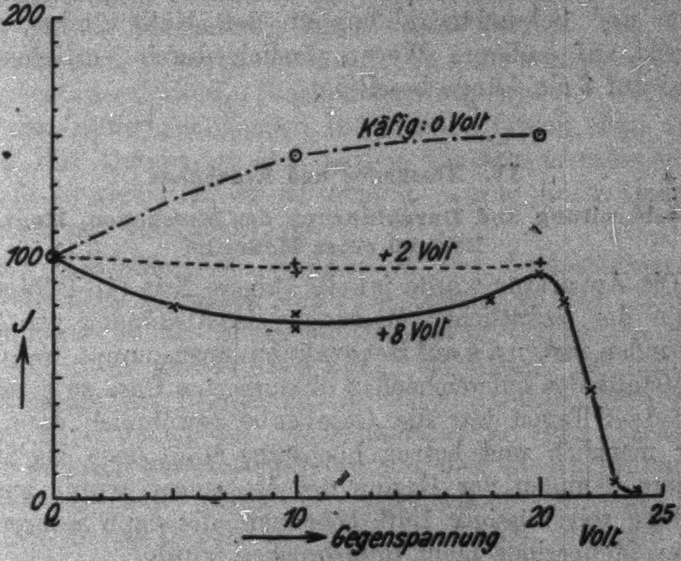


Fig. 8

Den Einfluß all dieser Erscheinungen auf die Diffusionsmessungen kann man unterbinden durch Anwendung geeigneter Gegenfelder. Legt man an N_2 eine der Strahlgeschwindigkeit nahekommende negative Spannung an, so wird dadurch erreicht, daß sowohl die Sekundärstrahlung der Austrittsblenden als auch die Sekundärstrahlung im Gase, sowie die verlangsamten Elektronen und negativen Träger zurückgehalten werden. Die Sekundärstrahlung an N_2 wird wegen der bei Ankunft an N_2 kleinen Strahlgeschwindigkeit unterbunden, die Reflexion am Käfig wird durch das von N_2 ausgehende Feld unwirksam gemacht. Eine Fälschung der Käfigaufladung durch positive Träger läßt sich durch eine an N_1 oder den Käfig angelegte kleine positive Spannung vermeiden.

Ein Teil dieser Störungen, nämlich die Wirkung der Reflexion und Sekundärstrahlung an den Käfigwänden, wurde übrigens auf anderem Wege, nämlich durch Vertiefung des Käfigs auf 8 cm Länge beseitigt.

IV. Messungen und Ergebnisse

1. Vorbereitung und Durchführung der Messungen, Kontrollen, Beispiel einer Meßreihe

Die Apparatur wurde jeweils längere Zeit (1—2 Tage) vor Beginn der eigentlichen Messungen in Abständen von 10 bis 12 Stunden mehrmals auf Hochvakuum ausgepumpt, um die aus den Metallteilen entweichenden okkludierten Gase zu beseitigen. Nach 1—2 Tagen war die Gasabgabe gewöhnlich dann nicht mehr merklich und betrug höchstens $^5/_{100\,000}$ mm Hg/Stunde. Mehrere Stunden vor Beginn der Messungen wurde auch die Kühlung mit flüssiger Luft begonnen, die dann während der ganzen Meßperiode nicht unterbrochen wurde.

Die Durchführung der Messungen erforderte wegen der sich über längere Zeiträume erstreckenden Meßreihen (die Aufnahme einer vollständigen Winkelverteilungskurve nahm mindestens 1 Stunde, meist aber längere Zeit in Anspruch) eine Reihe von Vorsichtsmaßnahmen gegen solche Fehlerquellen, die in zeitlichen Veränderungen der Versuchsbedingungen ihren Grund haben. Als solche kommen in Frage: Änderungen der Stärke der Glühelektronenemission, Änderungen des Gasinhaltes im Versuchsraum und schließlich Änderungen magnetischer Art, die eine Verschiebung der Kurve im ganzen bewirken.

Die Änderungen in der *Emission des Glühdrahtes* wurden unschädlich gemacht durch ständige Kontrolle der Emission mit Hilfe des schon beschriebenen Kontrollauffängers, der mit einem besonderen zweiten Elektrometer verbunden ist. Es wurde bei jeder Messung das Verhältnis der durch die Gasstrecke im Beobachtungsraum hindurch zum Käfig gelangenden Elektrizitätsmenge zur Aufladung des Kontrollauffängers gebildet. Da der letztere mit der Strahlquelle fest verbunden ist, geben die von ihm aufgenommenen Elektrizitätsmengen ein direktes Maß für die emittierten Mengen. Wegen der Größe dieser Mengen im Vergleich zu den die Meßstrecke durchlaufenden Mengen mußte die Kapazität des Kontrollelektrometers durch Zuschaltung eines Kondensators von etwa 2000 cm vergrößert werden, um nicht zu hohe Aufladungen des Auffängers zu erhalten. Miteinander vergleichbare Werte für die in den Käfig gelangenden Intensitäten erhielt man durch Bildung des Quotienten der beiden Elektrometerausschläge. Um nicht zu kleine Zahlen zu erhalten, wurde dieser Quotient dann noch mit 1000 multipliziert.

Eine *Kontrolle der Verhältnisse im Beobachtungsraum* wurde dadurch erhalten, daß das Maximum der Winkelverteilungskurve als *Bezugspunkt* während der ganzen Meßreihe wiederholt gemessen wurde. Meßreihen, die größere Schwankungen des Bezugspunktes zeigten, wurden verworfen. Kleinere Änderungen des Bezugspunktes in einer Richtung konnten dadurch berücksichtigt werden, daß die Kurvenpunkte in entsprechendem Verhältnis umgerechnet werden. Dies wurde jedoch nur in solchen Fällen zugelassen, in denen eine gleichzeitige wiederholte Messung zweier anderer Kurvenpunkte denselben Gang wie der Bezugspunkt aufwies.

Über die Einzelmessungen wäre noch Folgendes zu sagen: Um zu große Störungen durch die Vorgänge beim Glühen zu vermeiden, wurde nur kurz, meist 5—10 Sekunden lang, geglüht. Zwischen je zwei Messungen lag eine regelmäßig innegehaltene Pause von 3 Minuten (bei einzelnen Versuchsreihen auch 2 Minuten). Nach den ersten Beobachtungen trat ein am Verhalten des Bezugspunktes erkennbarer stationärer Zustand ein, in dem dann die eigentlichen Messungen vorgenommen wurden.

Es wurde stets mit so kleinen Aufladungen gearbeitet, daß die Spannung am Käfigelektrometer 0,05 Volt nicht überschritt. Durch vergleichende Aufnahme von Verteilungskurven in gleicher Zeit und bei gleicher Elektronengeschwindigkeit, aber mit Intensitäten im Verhältnis 1 : 5 (0,01 : 0,05 Volt Elektrometeraufladung) wurde das Fehlen von Raumladungserscheinungen festgestellt.

Tab. 2 gibt ein Beispiel einer Meßreihe, bei welcher die Verteilung der Elektronen im Strahl bei kleinem Druck des Gases (*Ar*) im Beobachtungsraum mit der Verteilung bei höherem Gasdruck verglichen werden soll.

Tabelle 2

Beschleunigungsspannung: 9 Volt
Strahlgeschwindigkeit: 11 Volt
Gegenspannung an Netz 2: 9,5 Volt

Nr. 260. Argon: Anfangsdruck: $15 \cdot 10^{-4}$ mm Hg
Enddruck: $16 \cdot 10^{-4}$ mm Hg

Ablesung am Teilkreis	I. Ausschlag am Kontroll-elektrometer	II. Ausschlag am Käfig-elektrometer	$\frac{\text{II}}{\text{I}} \cdot 1000$	Reduzierte Werte
75,0°[1]	67,4 mm	27,3 mm	405	100
76,0	52,9	14,2	381	66,2
75,0[1]	64,3	26,1	407	100
74,0	57,6	12,6	219	54,5
74,4	58,3	18,2	312	76,2
75,0[1]	56,6	23,5	415	100
75,5	52,4	19,1	365	89,0
75,0[1]	56,9	22,7	399	100
73,0	54,7	6,0	110	27,1
70,0	54,4	4,8	84,5	20,1
77,0	60,3	8,6	142,5	33,5
75,0[1]	58,0	25,2	430	100

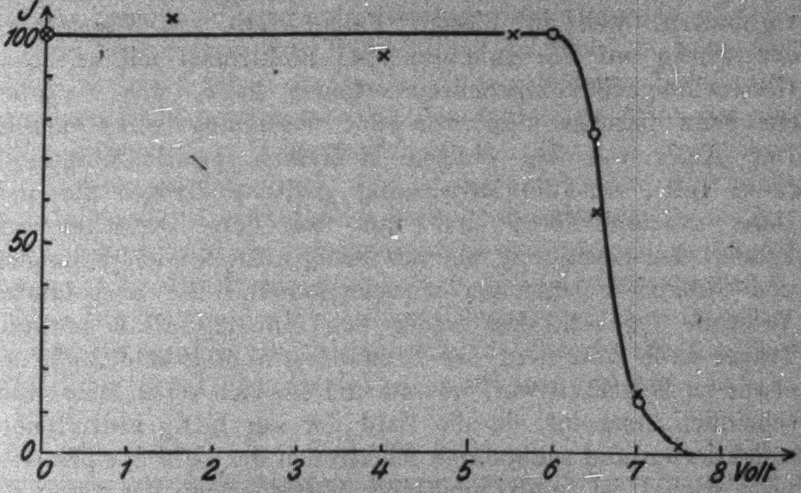
Nr. 261. Argon: Anfangsdruck: $37,5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg
Enddruck: $38,5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg

Ablesung am Teilkreis	I. Ausschlag am Kontroll-elektrometer	II. Ausschlag am Käfig-elektrometer	$\frac{\text{II}}{\text{I}} \cdot 1000$	Reduzierte Werte
75,0°[1]	58,8 mm	8,2 mm	139	100
76,0	72,8	6,7	92	71,8
74,0	66,1	3,8	57,5	48,3
75,0[1]	63,7	6,9	108,5	100
77,5	63,8	2,8	44,6	39,5
73,0	58,9	3,0	50,9	43,9
75,0[1]	57,2	7,2	126	100

---

[1] Bezugswert.

Gleichzeitig mit der Aufnahme der Winkelverteilung im Elektronenstrahl wurde durch öfteres Messen von Gegenspannungskurven die *Strahlgeschwindigkeit* festgestellt und unter Kontrolle gehalten. Fig. 9 zeigt ein Beispiel einer solchen Messung, bei der der Hauptwert auf den Endabfall gelegt wurde. Es geht daraus hervor, daß bei Änderung des Gasdruckes keinerlei merkliche Änderung der mittleren Strahlgeschwindigkeit auftritt. Dies gilt jedoch nur, wenn die Ausgangskurve auch schon bei Anwesenheit von Gas gemessen ist. Ging man dagegen vom Vakuum über zu Argonfüllung der Apparatur, so trat öfter der Fall ein, daß die mittlere Geschwindigkeit im Strahl sich nach höheren Werten verschob, was einerseits darin begründet sein mag, daß man bei Anwesenheit von Gas im Versuchsraum den Glühstrom verstärken mußte, um noch genügende Mengen zu erhalten, wodurch die Temperatur des Drahtes und damit die Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen sich etwas ändert; andererseits mag dies auch direkt in einem Einfluß des Gases auf die Austrittsarbeit seine Ursache haben. Aus diesem Grunde wurde auch bei den Diffusionsmessungen in Argon immer nur die Kurvenänderung bei Übergang von



Beschleunigungsspannung 6,5 Volt

Argon × $p = 8{,}5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg

○ $p = 31 \cdot 10^{-4}$ mm Hg

Fig. 9

einem kleinen Ausgangsdruck (etwa $10 - 20 \cdot 10^{-4}$ mm Hg) zu einem höheren Druck beobachtet.

Die *Gegenspannungen* wurden im allgemeinen von etwa der Größe der Beschleunigungsspannungen gewählt, um mit Sicherheit nur solche Elektronen zu messen, die auf dem Wege durch das Gas keine Geschwindigkeitsverluste oder höchstens solche von Bruchteilen von 1 Volt erfahren haben. Die Gegenspannungen lagen am Netz N_2, während das Netz N_1, die Hülle und meistens auch der Käfig die Spannung 0 hatten. Das Netz N_1 hat vor allem die Aufgabe, ein Durchgreifen des verzögernden Feldes durch den auffangenden Schlitz zu verhindern, weil in diesem Falle leicht ein Wegdrängen der schräg auf ihn zukommenden Elektronen mit seitlichen Geschwindigkeitskomponenten erfolgen kann, was natürlich ein ganz falsches Bild von der Verteilung geben müßte. Der Käfig war bei einigen Meßreihen positiv aufgeladen (2—6 Volt), um die Mitwirkung positiver Träger aus dem Gase auszuschließen, und um bei den Versuchen mit kleiner Gegenspannung die am Käfig auftretenden Sekundär- und Reflexionselektronen zurückzuhalten. Die ausgeführten Versuche ergaben, daß weder von einem Einfluß positiver Träger noch von dem der Sekundärstrahlung und Reflexion etwas zu bemerken war, was an und für sich schon sehr wahrscheinlich erscheint, da die Zahl der am Käfig auftretenden reflektierten und sekundären Elektronen der Zahl der primären proportional ist, also nur eine Verringerung der gesamten Käfigaufladungen, aber nicht eine Änderung ihres gegenseitigen Verhältnisses bewirken kann.

Neben den im allgemeinen verwandten großen Gegenspannungen an N_2 wurden bei einigen Versuchsreihen kleinere Gegenspannungen (0—2 Volt) benutzt, um auch ein gleichzeitiges Auftreten von Richtungs- und Geschwindigkeitsänderungen studieren zu können.

Im allgemeinen wurden, wie schon erwähnt, die Messungen so durchgeführt, daß die Elektronenverteilung zuerst bei kleinem, dann bei hohem Druck aufgenommen wurde. Es wurde jedoch durch besondere Versuche festgestellt, daß sich bei Erniedrigung des Gasdruckes auf den Anfangswert die Ausgangskurve wiedergewinnen läßt, so daß der Vergleich der bei verschiedenen Drucken gewonnenen Kurven sich als berechtigt erwies.

2. Auswertungsmethode, Ergebnisse der Diffusionsmengen in Wasserstoff und Argon

a) Die ersten orientierenden Messungen in Wasserstoff und Argon wurden, um genügende Intensität zu erhalten, mit einer Anordnung von zwei 20 mm langen, etwa 0,15 mm breiten Schlitzen als Ausgangsblenden durchgeführt. Da sich aber bei Argon fast keine Unterschiede zwischen den bei verschiedenen Drucken aufgenommenen Verteilungskurven erkennen ließen, wurde schließlich zu Punktblenden von 0,7 und 1,0 mm Durchmesser übergegangen und die endgültigen Messungen mit ihnen ausgeführt. Über die Ergebnisse der Orientierungsmessungen wird im Zusammenhang unten noch berichtet werden.

Die Verwendung der Meßresultate geschieht in folgender Weise: Die in der schon erwähnten Weise gebildeten Quotienten der beiden Elektrometerausschläge werden als Funktion des am Teilkreis abgelesenen Winkels aufgetragen. Die sich so ergebenden Kurven werden durch Reduktion auf gleiche Maximalordinate (=100 in willkürlicher Einheit) direkt vergleichbar gemacht. Eine Anzahl der auf diesem Wege erhaltenen Verteilungskurven ist in den nachfolgenden Figg. 10—15 wiedergegeben.[1])

Zur Beurteilung der erreichbaren Genauigkeit seien folgende Einzeldaten gegeben, die gleichzeitig die Schwierigkeiten der Feststellung der Diffusionswirkungen erkennen lassen. Tab. 3

Tabelle 3

Figur	Strahlgeschwindigkeit Volt	Druck 10^{-4} mm Hg	Maximaler Ausschlag mm
10	2	8	24,5
		25,5	21,2
11	6,5	9,5	60
		27	50
12	9,0	13,5	25,6
		27,0	16,5
13	11	15	25
		37,5	7,5
14	12,5	12	30
		24	24
—	20	28	38
		48	17

---

[1]) Die verschiedene Lage der Maxima ist durch äußere Umstände bedingt. Sie ist ohne Einfluß auf die Resultate, da es bei der angewandten Auswertungsmethode nur auf die Form der Verteilungskurven ankommt.

gibt die Größe der mittleren maximalen Elektrometerausschläge in Abhängigkeit von Druck und Geschwindigkeit.

Zu den Fehlern, die durch Kleinheit der Ausschläge bewirkt und noch dadurch erhöht werden, daß deutliche Abweichungen der Kurven erst ungefähr bei Werten um 50 Proz. des Maximalwertes herum sichtbar sind, kommen noch die unvermeidlichen Schwankungen der Werte infolge der obenerwähnten Eigentümlichkeiten der Glühelektronenerzeugung und schließlich die nicht zu unterschätzende Schwierigkeit der Winkelablesung, die sich höchstens auf $^1/_{10}{}^0$ genau ausführen läßt.

Trotzdem läßt schon der bloße Anblick der Kurvenbilder deutlich Verschiedenheiten im Verhalten der Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten erkennen. So ist z. B. bei 2 Volt und bei 6,5 Volt Strahlgeschwindigkeit noch kein Unterschied der beiden bei verschiedenem Druck aufgenommenen Kurven erkennbar, sie fallen innerhalb der etwa 10 Proz. betragenden Versuchsgenauigkeit vollkommen zusammen. Bei 9 Volt ist schon eine merkliche, die Versuchsfehler übersteigende Verbreiterung der Verteilungskurve bei Erhöhung des Gasdruckes erkennbar, bei 11 und 12,5 Volt ist ihr Auftreten außer allem Zweifel. Es läßt sich daraus schließen, daß die Diffusion der langsamsten Elektronen schwächer ist als die der 11—12 Volt-Elektronen.

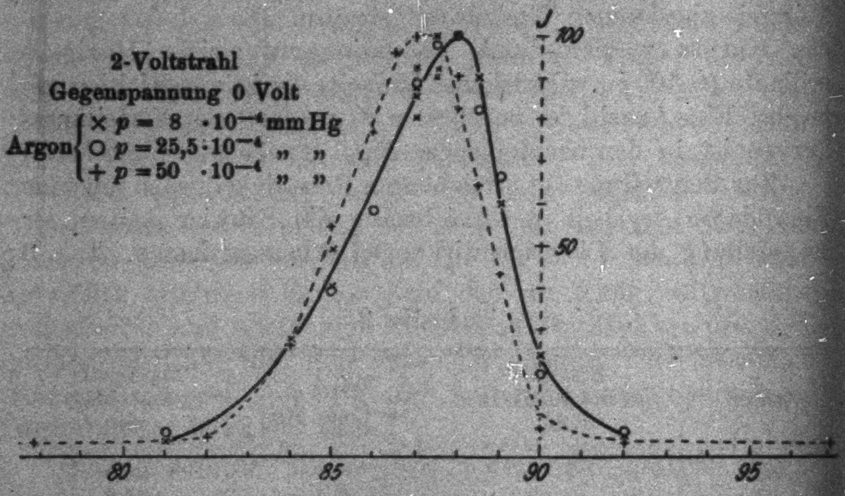
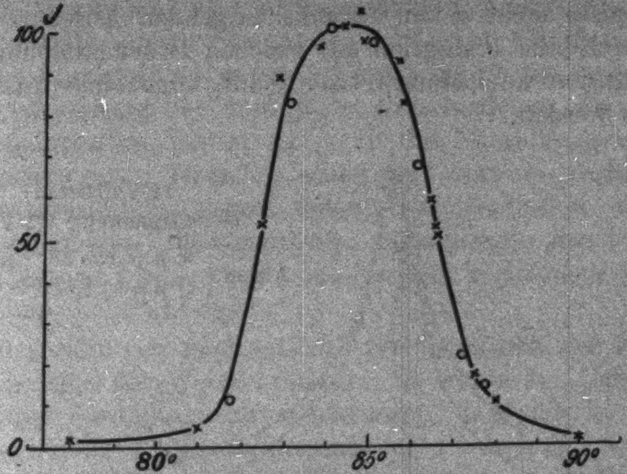
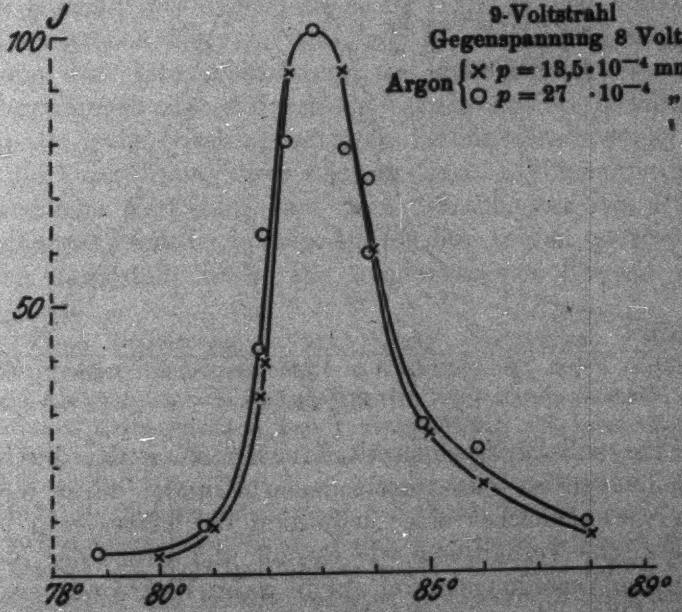


Fig. 10



6,5-Voltstrahl
Gegenspannung 5 Volt
Argon { × $p = 9{,}5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg
○ $p = 27 \cdot 10^{-4}$ „ „

Fig. 11



9-Voltstrahl
Gegenspannung 8 Volt
Argon { × $p = 18{,}5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg
○ $p = 27 \cdot 10^{-4}$ „ „

Fig. 12

b) Dies Ergebnis der ersten rein qualitativen, die Druckverhältnisse nicht genau berücksichtigenden Abschätzung soll nun durch eine Reduktion auf gleichen Druck und durch eine die Diffusion wenigstens relativ richtig ergebende Auswertung ergänzt werden.

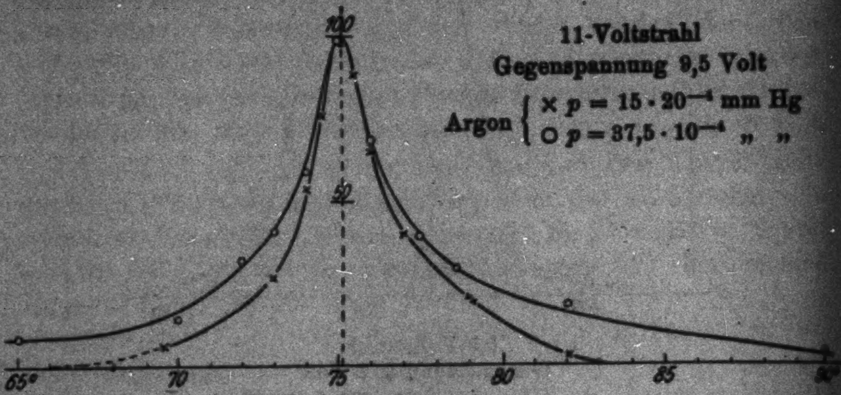


Fig. 13

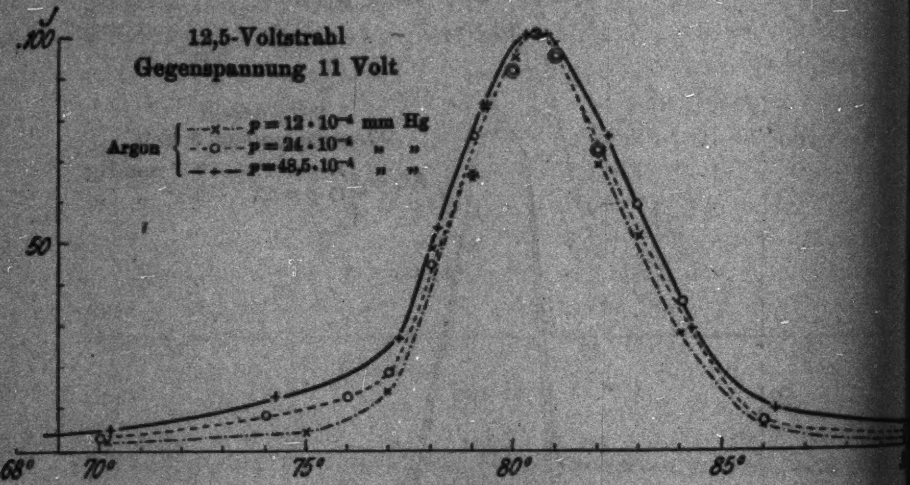


Fig. 14

Eine vollständige quantitative Erfassung der Diffusionserscheinungen ist aus verschiedenen Gründen nicht möglich. Dazu wäre zunächst eine Reduktion der gemessenen (durch geometrische Verhältnisse wie Gestalt und Größe der Blenden verzerrten) Verteilungskurven auf die wahre Elektronenverteilung im Strahlbündel notwendig. Diese Reduktion setzt aber voraus, daß die Messungen die Verteilung über den ganzen Bündelquerschnitt erfassen. Aus versuchstechnischen Gründen konnten jedoch die Messungen nur in den seltensten Fällen in diesem Umfange durchgeführt werden. Ferner müßte für eine quantitative Auswertung der Einfluß der verschiedenen, die Erscheinung bedingenden Parameter, z. B. der Strahllänge und der aus geometrischen Gründen schon im Vakuum vorhandenen Intensitätsverteilung durch weitgehende Variation der Versuchsbedingungen (Blendengrößen, Strahllängen usw.) berücksichtigt werden können, wozu das bis jetzt vorhandene Material bei weitem nicht ausreicht.

Ein vorläufiges, relatives Maß für die Stärke der Diffusion wurde in folgender Weise erhalten: Es wurde die „Halbwertsbreite" der Verteilungskurve bestimmt, d. h. die in Winkelgrad gemessene Abszissendifferenz der Punkte, an denen die Intensität die Hälfte der Maximalintensität ist. Die Differenz Δb der bei zwei verschiedenen Drucken gemessenen Halbwertsbreiten, dividiert durch die zugehörige Druckdifferenz Δp, also die Zunahme der Halbwertsbreite bei der Druckzunahme Eins ist dann ein Maß für die Stärke der Diffusion. Die Wahl der Halbwertsbreite als Ausgangsgröße für die Berechnung der Diffusionsstärke geschah aus folgendem Grund: Die in den vollständig durchgemessenen Kurven (vgl. Figg. 13, 14) auffallende starke Wirkung der Gasdruckänderung auf den (seitlichen) Auslauf der Verteilungskurve ist durch die Verzerrung der Gesamtkurve infolge der geometrisch-apparativen Verhältnisse bedingt. Dies zeigt die Umrechnung einer dazu geeigneten Versuchsreihe auf die wirkliche Verteilung (auf dem Durchmesser des Bündelquerschnitts), welche in Fig. 16 in den beiden gestrichelten Kurven dargestellt ist.[1]) Die umgerechneten Kurven zeigen einen steilen Abfall bis herunter zu etwa $^2/_{10}$ des Maximalwertes und von da ab ein flacheres Auslaufen in weithin ausgedehnte

---

[1]) Diese Umformung ist im Prinzip sehr einfach. Man teilt dazu den ganzen Bündelquerschnitt in Kreisringe, die durch parallele, in gleichem Abstand wie die Kreisperipherien verlaufende Geraden in ein System von Kreissegmenten und rautenähnlichen Flächenstücken aufgeteilt werden, deren Flächeninhalt sich leicht planimetrisch oder rechnerisch feststellen läßt. Dann kann man, von außen beginnend, Schritt für Schritt die Elektronendichte auf dem senkrecht zur Parallelenschar gelegten Durchmesser berechnen. Wegen der großen Zeitdauer der Reduktion lohnt sich die Durchführung dieses Verfahrens jedoch nur bei ganz einwandfrei und vollkommen über den ganzen Bündelquerschnitt ausgemessenen Verteilungskurven.

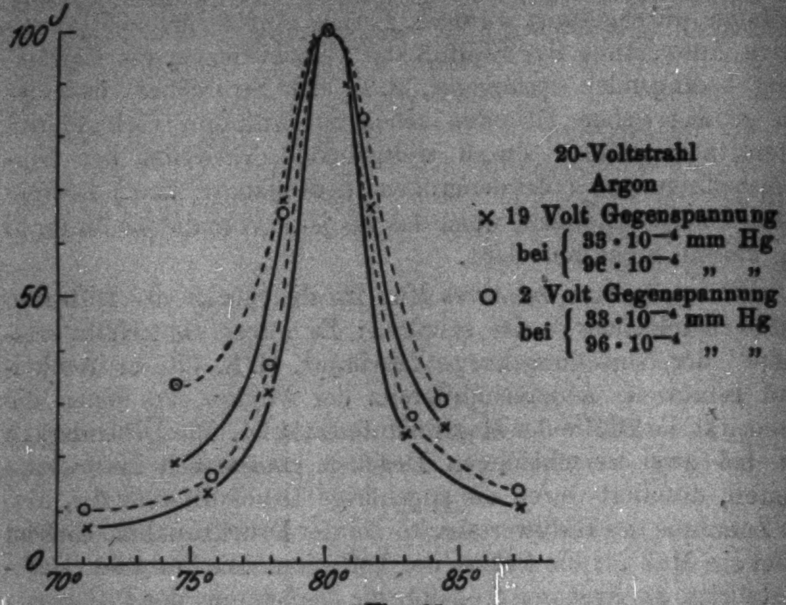


Fig. 15

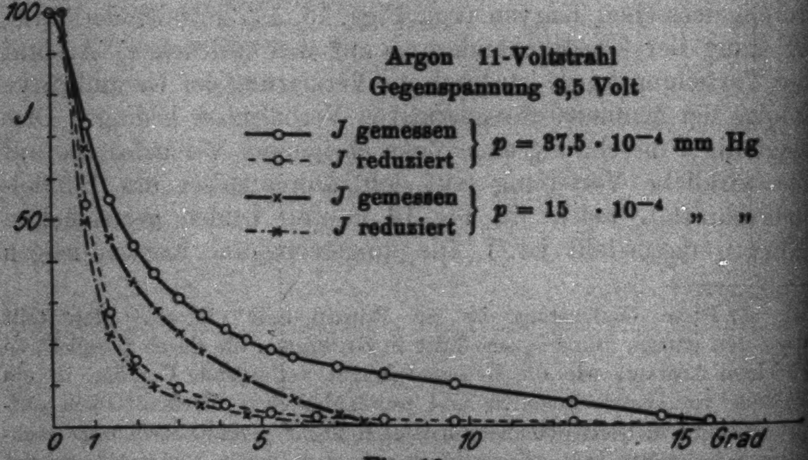


Fig. 16

„Füße“ von kleiner, nahe konstanter Intensität. Diese lassen sich aber auffassen als Ergebnis der „Reflexion“, so daß es berechtigt erscheint, die Verbreiterung in dem oberen Teil der

Kurven überwiegend als Ergebnis der Diffusion anzusehen.[1]) Die Halbwertsbreite erschien besonders geeignet für die Vergleichung der Kurven in ihren oberen Teilen, weil sich zeigte, daß sie selbst bei kleinen Verschiebungen der Kurve parallel zu sich selbst, wie sie durch verschiedene äußere Einflüsse (Änderung des Kompensationsstromes, Änderung des Erdfeldes usw.) hervorgerufen werden können, keine merkliche Änderung erleidet, und weil sich leichte Unsymmetrien der Kurven, die ihren Grund in den unter III, 2 erwähnten Justierungsschwierigkeiten haben, in den meisten Fällen nicht vermeiden lassen. Diese Unsymmetrien sind aber unschädlich, solange sie bei beiden zu vergleichenden Kurven in gleicher Weise auftreten und solange die Verteilung über den Strahlquerschnitt sich stetig und nicht sprunghaft ändert (wie z. B. beim Auftreten von Reflexionserscheinungen).

In folgenden beiden Tab. 4 und 5 sind die mit Schlitzblenden und die mit Punktblenden ausgeführten Messungen zusammengestellt.

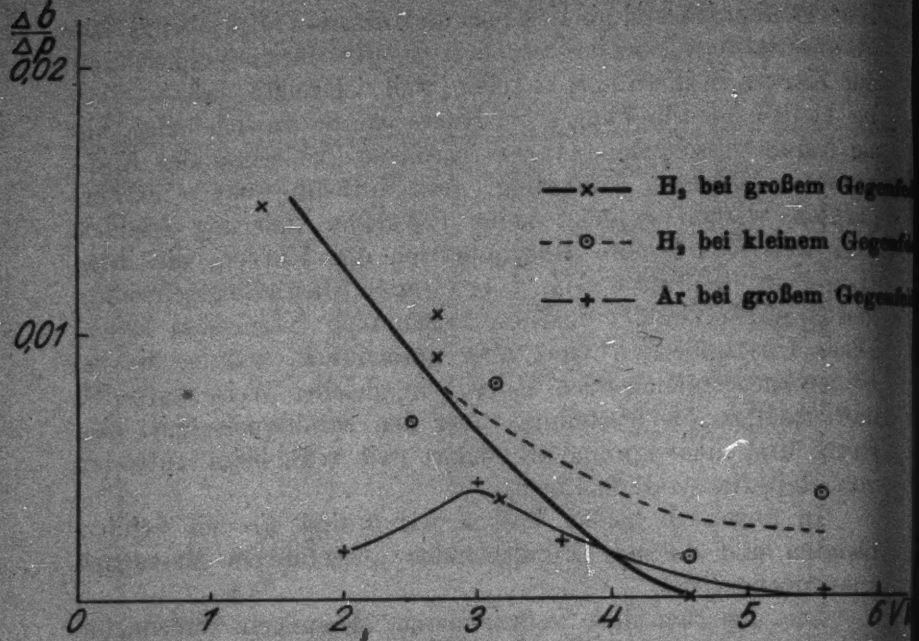
Die aus den dort verzeichneten Messungen berechneten Werte von $\Delta b/\Delta p$ sind in den Figg. 17 und 18 dargestellt, wobei als Abszisse die Geschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$ aufgetragen ist, Δb in Winkelgraden und Δp in Zehntausendstel Millimeter Quecksilberdruck gemessen ist.

c) Wir betrachten zunächst die Ergebnisse der Messungen mit großem Gegenfeld. Sie sind in Fig. 17 und 18 durch die ausgezogenen Kurven dargestellt.

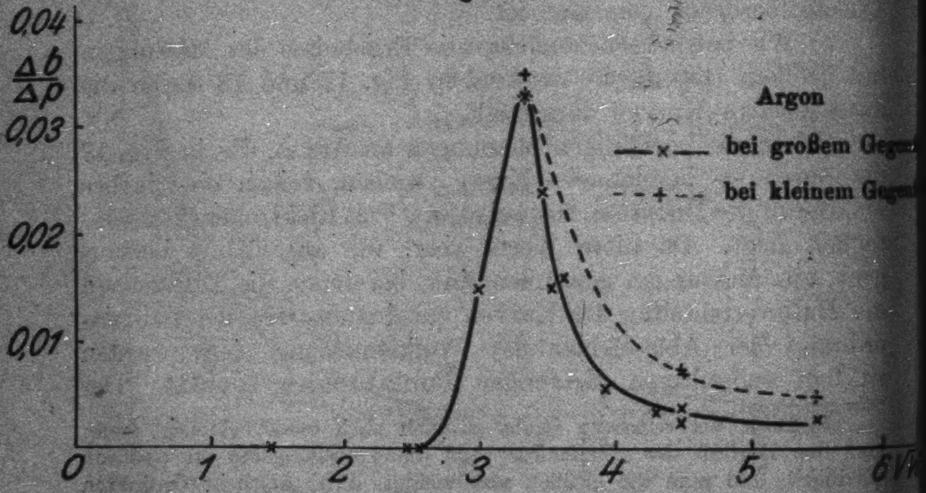
Schon die vorläufigen Messungen an Argon, die in Fig. 17 die durch + bezeichnete Kurve ergeben, zeigen ein flaches Maximum der Diffusion, das bei etwa 9 Volt Elektronengeschwindigkeit liegt. Da diese Werte aber, wie aus Tab. 4 hervorgeht, aus Messungen gewonnen sind, bei denen die Differenzen der Halbwertsbreiten der Kurven voneinander von der Größenordnung der Ablesefehler der Winkelmessung sind, wurden zu den endgültigen Messungen Punktblenden benutzt. Der

---

1) Diese Verbreiterung bleibt nämlich auch dann bestehen, wenn man den Einfluß der „Reflexion" auf die Verteilungskurven dadurch eliminiert, daß man die „Füße" abschneidet, d. h. sämtliche Ordinaten um die Höhe der „Füße" verkleinert. Die dadurch eintretende Änderung der Halbwertsbreite beträgt höchstens 5 v. H., die Änderung in Δb weniger. Es konnte daher von einer Berücksichtigung der „Reflexion" bei der Auswertung der Kurven abgesehen werden.



Abhängigkeit der Diffusion $\left(\frac{\Delta b}{\Delta p}\right)$ von der Elektronengeschwindigkeit
Vorläufige Messungen (mit Schlitzblenden)
Fig. 17



Abhängigkeit der Diffusion $\left(\frac{\Delta b}{\Delta p}\right)$ von der Elektronengeschwindigkeit
Endgültige Messungen (mit Punktblenden)
Fig. 18

Tabelle 4

Messungen mit Schlitzblenden (20 mm Länge)

Wasserstoff

Strahlgeschwindigkeit Volt	Käfigabstand cm	Blendenweite mm	Gegenspannung Volt	Druck p 10^{-4} mm Hg	Halbwertsbreite Δb Grad	$\frac{\Delta b}{\Delta p}$ $\frac{\text{Grad}}{10^{-4}\text{ mm Hg}}$
2	4	0,3	0,5	Vakuum 116	2,7 4,4	0,0146
6	4	0,3	0,0	Vakuum 53	2,0 2,35	0,0066
7	4	0,3	5,5	Vakuum 94	4,8 5,8	0,0106
7	4	0,3	5,5	Vakuum 221	3,6 5,6	0,0091
10	4	0,3	8,5	Vakuum 134	2,8 3,3	0,0037
10	4	0,3	3,0	Vakuum 134	2,8 3,9	0,0082
21	4	0,3	19,5	Vakuum 174	2,0 2,0	0
21	4	0,3	1,5	Vakuum 251,5	2,05 2,4	0,0014
30	7,5	0,15	10 u. 23	3 46	3,2 3,2	0
30	7,5	0,15	0	2 54	3,7 3,9	0,0038
			Argon			
4	7,5	0,15	4	54 134	1,10 1,25	0,0019
9	7,5	0,15	8	5 19	0,98 1,04	0,0043
13	7,5	0,15	12	10,5 40	0,94 1,00	0,0020
30	7,5	0,15	28,5	20,5 94	0,78 0,79	0,0001

Wasserstoff (× in Fig. 17) zeigt in dem untersuchten Gebiet bedeutend stärkere Diffusionserscheinungen.

Tabelle 5

Messungen mit Punktblenden
Argon

Strahlgeschwindigkeit Volt	Käfigabstand cm	Gegenspannung Volt	Käfigspannung Volt	Druck p 10^{-4} mm Hg	Halbwertsbreite Δp Grad	$\frac{\Delta b}{\Delta p}$ $\frac{\text{Grad}}{10^{-4}\text{ mm Hg}}$	
2	4	0	0	8 25,5 50	3,9	0	Blendendurchmesser: 1,0 mm
6	7,5	5	0	13,5 33,5	2,4	0	
6,5	4	5	0	9,5 27	4,2	0	
9	7,5	8	0	13,5 27	2,0 2,2	0,0148	
12	7,5	10	0	25 54	1,9 2,6	0,0241	
12,5	4	11	0	12 24 48,5	4,65 4,85 5,20	0,0149	
13	4	11	0	13,5 32,5	2,25 2,55	0,0160	
15,5	4	12,5	0	9,5 27	4,1 4,2	0,0056	
18,5	4	16	0	32 52	4,65 4,72	0,0035	
11	7,5	1,5	0	15,5 38	2,95 3,75	0,0355	Blendendurchmesser: 0,7 mm
11	7,5	9,5	0	15 37,5	2,55 3,30	0,0330	
11	7,5	0 10	+ 6	12 29,5	0,72 1,28	0,0320	
20	7,5	2	0	33 96	1,8 2,26	0,0073	
20	7,5	2	+ 2	28 48	2,20 2,35	0,0075	
20	7,5	19	0	33 96	1,76 2,00	0,0038	
20	7,5	20	+ 2	28 48	2,05 2,10	0,0025	
30	7,5	2	+ 6	19 44,5	1,08 1,20	0,0047	
30	7,5	29	+ 6	19 44,5	1,06 1,13	0,0027	

Die in Fig. 13 in der gleichen Weise dargestellten Ergebnisse der Messungen mit Punktblenden bestätigen das in den früheren Messungen schon angedeutete Ergebnis eines Maximums der Diffusion, das nach diesen Messungen in der Gegend von 11—12 Volt liegt.[1] Bei quantitativer Verwertung des Materials ist noch zu berücksichtigen, daß die Einzelwerte unter etwas verschiedenen Versuchsbedingungen gewonnen sind. So sind z. B. die Werte bei 30, 20 und 11 Volt mit Blenden von 0,7 mm Durchmesser gewonnen, während bei den übrigen Messungen bei 2, 6,5, 9, 12,6, 13 Volt der Intensitätsverhältnisse wegen Blenden von 1,0 mm Durchmesser verwendet worden waren. Inwieweit die Blendengröße von Einfluß auf die Ergebnisse ist, läßt sich schwer abschätzen, es läßt sich aber mit Bestimmtheit behaupten, daß dieser Einfluß keine wesentlichen Änderungen des hiermit festgestellten Ganges der Diffusion mit der Geschwindigkeit zur Folge hat, wie sich schon aus dem recht guten Anschluß der verschiedenen Beobachtungsreihen ergibt.

Betrachtet man zunächst den Verlauf der Kurven von großen Geschwindigkeiten her bis zum Maximum (bzw. beim Wasserstoff die ganze Kurve), so läßt sich folgendes aussagen: Mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit nimmt die Diffusion bei beiden Gasen zunächst stark zu bis zu Geschwindigkeiten von 11—12 Volt bei Argon (bei H_2 bis herunter zu 2 Volt). Während aber unterhalb dieser Geschwindigkeit die Diffusion bei Wasserstoff weiter ansteigt, zeigt das Argon mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit ein äußerst starkes Abnehmen der Diffusionserscheinungen, so daß schon bei 6,5 Volt praktisch keine Diffusion mehr feststellbar ist. Man kann also sagen, daß bei Geschwindigkeiten unterhalb 6,5 Volt die Elektronen die Argonatome ohne merkliche Richtungsänderungen durchqueren.

---

[1] Daß bei den Messungen mit Schlitzblenden das Maximum bei einer kleineren Geschwindigkeit auftritt als hier, kann einerseits in der nicht genügenden Anzahl von Messungen liegen; andererseits ist bei diesen Versuchen die Geschwindigkeit nicht dauernd kontrolliert worden, sondern meist nur aus der Beschleunigungsspannung erschlossen. Trotzdem ist der allgemeine Charakter der Erscheinung richtig wiedergegeben, so daß man auch von den Messungen in Wasserstoff annehmen kann, daß sie den Gang der Diffusion mit der Geschwindigkeit dem Sinne nach richtig, nur um einen gewissen Voltbetrag verschoben, wiedergeben.

Ob hierbei das Verhalten von Argon und Wasserstoff prinzipiell verschieden ist oder nicht, läßt sich nach dem hier vorliegenden Versuchsmaterial nicht entscheiden. Möglicherweise ist das Diffusionsmaximum beim Wasserstoff lediglich zu kleinen Elektronengeschwindigkeiten hin verschoben, derart, daß auch die Diffusion im Wasserstoff unterhalb einer gewissen Geschwindigkeit wieder abnimmt.[1] [2]

d) Eine überraschende und bemerkenswerte Erscheinung zeigte sich bei den Untersuchungen mit kleinem Gegenfeld bei größeren Strahlgeschwindigkeiten. Die Intensitätsverteilungskurve wird in diesem Fall bei Erhöhung des Gasdruckes in bedeutend stärkerem Maße verbreitert als bei Anwendung großer Gegenfelder, die nur Elektronen von praktisch ungeänderter Geschwindigkeit zur Messung kommen lassen (vgl. hierzu z. B. Fig. 15). Noch deutlicher kommt die Erscheinung zum Ausdruck in den $\Delta b/\Delta p$-Kurven, die in Fig. 17 und 18 gestrichelt eingezeichnet sind. Sie liegen bei den größeren Geschwindigkeiten (30—12 Volt) bedeutend höher als die $\Delta b/\Delta p$-Kurven bei großem Gegenfeld; der Wert von $\Delta b/\Delta p$ ist z. B. bei Argon in dem Geschwindigkeitsgebiet von 30 Volt bis etwa 16 Volt gerade doppelt so groß wie bei Anwendung des hohen Gegenfeldes. Mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit nähern sich die gestrichelten Kurven den ausgezogenen $\Delta b/\Delta p$-Kurven und vereinigen sich mit diesen bei einer Strahlgeschwindigkeit von etwa 11 Volt für Argon und etwa 7 Volt für Wasserstoff, also in der Nähe der „Mindestgeschwindigkeit der Energieabgabe".[3] Oberhalb dieser Grenzgeschwindigkeit kann ein Elektron bei einer „streifenden Durchquerung" des Atoms einen Geschwindigkeitsverlust von der Größe der Mindestgeschwindigkeit erleiden, unterhalb dieser Grenze treten (stufenweise) Geschwindigkeitsverluste von größerem Betrage nicht auf, abgesehen von

---

1) Die neueren Ergebnisse über den Wirkungsquerschnitt des Wasserstoffs bilden eine gute Stütze für diese Vermutung. Vgl. M. Rusch, Phys. Ztschr. 26. S. 748. 1925 und E. Brüche, Ann. d. Phys. 81. S. 537. 1926 und 82. S. 912. 1927.

2) Es möge an dieser Stelle bemerkt werden, daß die vorliegende Arbeit im physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig fortgesetzt wird.

3) Diese ist bei Argon nach meinen Ergebnissen etwa 13 Volt. Vgl. Fig. 7.

dem völligen Verlust der Gesamtgeschwindigkeit des Elektrons bei echter Absorption. Bei den Versuchen mit hohem Gegenfeld werden alle Elektronen ausgeschaltet, die Geschwindigkeitsänderungen erfahren haben; bei den Versuchen mit kleinem Gegenfeld werden sie mitbeobachtet. Aus diesen Beobachtungen läßt sich nun ein sehr wichtiger Schluß auf die Verknüpfung von Geschwindigkeitsverlust und Ablenkung des Elektrons durch das Kraftfeld des Atoms ziehen:

Erleidet das Elektron beim Durchfliegen des Atomfeldes eine Geschwindigkeitsverminderung, so ist damit eine sehr starke Ablenkung des Elektrons von seiner ursprünglichen Bewegungsrichtung verbunden. Diese Ablenkung ist bedeutend größer als die eines Elektrons, das beim Durchgang durch das Atom keine Änderung seiner Geschwindigkeit erfahren hat.

In einem gewissen Zusammenhang mit den Diffusionserscheinungen steht die Elektronenreflexion, die nach Hrn. Lenards Auffassung dann besonders stark auftritt, wenn keine Diffusion vorhanden ist. Aus den Untersuchungen der Herren H. F. Mayer und C. Ramsauer hat Hr. Lenard geschlossen, daß die Absorption der Elektronen bei kleinsten Geschwindigkeiten vorwiegend „unecht" sei, d. h. durch „echte Reflexion" bewirkt werde. Als Andeutung von solcher Reflexion lassen sich in unseren Verteilungskurven vielleicht die „Füße" deuten, die über weite Winkelbereiche (d. h. also für große Winkelablenkungen) gleichbleibende kleine Intensität anzeigen. Sie treten bei allen untersuchten Elektronengeschwindigkeiten auf und sind als „echte" Reflexion dadurch gekennzeichnet, daß diese Elektronen keine größeren Geschwindigkeitsverluste erlitten haben. Sie wurden selbst noch bei 2 Volt Elektronengeschwindigkeit beobachtet (vgl. Fig. 10).

V. Vergleich der gewonnenen Ergebnisse mit der Gesamtkenntnis

1. Vergleich mit indirekten Schlüssen aus Messungen des Absorptions- und Wirkungsquerschnitts

Zum Vergleich dieser Ergebnisse mit der bisherigen Kenntnis der Diffusionserscheinungen müssen wir kurz auf die Gesamtwirkung der in der Einleitung genannten Erscheinungen auf ein gegebenes Elektronenstrahlbündel eingehen. Als „Strahl“ sei in Anwendung der von Hrn. Lenard eingeführten Bezeichnungsweise[1]) eine Gesamtheit von Elektronen bezeichnet, die nach Größe und Richtung gemeinsame Mittelgeschwindigkeit haben. Beim Zusammentreffen mit Mediumsmolekülen erleidet der Strahl Änderungen in Menge und Geschwindigkeit der Elektronen. Alle aus dem Strahl ausgeschiedenen Elektronen sind „absorbiert“, wobei es gleichgültig ist, ob ihre Ausschaltung aus dem geordneten Strahlbündel durch „echte“ Absorption, also Festlegung des Elektrons an ein Molekül erfolgt, oder ob sie durch eine Änderung ihrer Bewegungsrichtung bewirkt wird. Letzteres gilt für die „echt reflektierten“ („unecht absorbierten“) Elektronen, deren Geschwindigkeit der Richtung nach starke Änderung erleidet (wobei nach neuerer Erfahrung die Größe der Geschwindigkeit erhalten bleiben kann.[2]) — Im Gegensatz zur Reflexion bewirkt die Diffusion im Mittel nur sehr kleine Richtungsänderungen, so daß die von ihr betroffenen Elektronen nicht als aus dem Strahl ausgeschieden zu betrachten, also nicht „absorbiert“ sind. Bei Messung des „absorbierenden Querschnitts“ der Gasmoleküle den Elektronen gegenüber muß also durch Anwendung des von Hrn. Lenard angegebenen Schutzringprinzips dafür gesorgt werden, daß die diffundierten Elektronen bei der durchgegangenen Intensität mitgemessen werden.

Scheidet man dagegen außer den „absorbierten“ Elektronen die diffundierten Elektronen und die Elektronen, die eine Änderung der Geschwindigkeit *der Größe nach* erlitten haben, aus dem Strahl aus, so erhält man den „Gesamtwirkungsquerschnitt“[3]) der Moleküle den Elektronen gegenüber. Diese beiden Querschnitte unterscheiden sich durchaus für große Elektronengeschwindigkeiten, während für langsamste Elektronen kein oder nur ein geringer Unterschied zwischen ihnen besteht, wie ein Vergleich der von Hrn. H. F. Mayer[4]) nach der Lenardschen Schutzringmethode gemessenen „absorbierenden Querschnitte“ und der von Hrn. C. Ramsauer[5]) mit der Methode der magnetischen Ablenkung gemessenen „Wirkungsquerschnitte" des Argonatoms zeigt.[1]) Merkliche Unterschiede zwischen „absorbierendem Querschnitt" und „Wirkungsquerschnitt" machen sich nur in der Gegend des Maximums der Kurve bei Argon geltend, wo die von Hrn. Mayer gefundenen Werte niedriger liegen als die Werte Hrn. Ramsauers. Aus dem Vorhandensein dieses Unterschiedes hat Hr. Ramsauer den Schluß gezogen, daß in diesem Geschwindigkeitsbereich merkliche Richtungs- und Geschwindigkeitsänderungen bei der Beeinflussung des Elektrons durch das Atom auftreten, derart, daß schon bei einem einzigen Zusammentreffen des Elektrons mit einem Atom die Richtungs- und Geschwindigkeitsänderungen genügen, um das Elektron aus dem Strahl auszuscheiden.

---

[1]) Quantitatives über Kathodenstrahlen, S. 44. Heidelberg 1918. 1926.

[2]) Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 80. S. 24ff. 1926.

[3]) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 513. 1921.

[4]) H. F. Mayer, Ann. d. Phys. 64. S. 451. 1921.

[5]) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 66. S. 546. 1921.

Andererseits fand Hr. Ramsauer[2]) bei Weiterführung seiner Untersuchungen, daß im Gebiet größerer Strahlgeschwindigkeiten Andeutungen von Diffusionswirkungen vorhanden waren, derart, daß der Wirkungsquerschnitt eine Druckabhängigkeit zeigte, die erkennen ließ, daß bei größeren Elektronengeschwindigkeiten (>36 Volt) eine einzelne Richtungsänderung im Mittel schon nicht mehr ausreichte, um das betreffende Elektron aus dem aus geometrischen Gründen eine endliche Breite besitzenden Strahlbündel zu entfernen. Man kann also aus diesen gesamten Untersuchungen schließen, daß die bei einzelnen Stößen auftretenden durchschnittlichen Richtungs- und Geschwindigkeitsänderungen, soweit es sich um Diffusion handelt (Reflexion wird bei Hrn. Ramsauer und Hrn. Mayer als Absorption bewirkend mitgemessen), zunächst mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit zunehmen bis herab zu etwa 10 Volt und dann wieder abnehmen, bis sie bei etwa 5 Volt unmerklich geworden sind.

2. Anschluß an bereits vorliegende Diffusionsuntersuchungen

Direkte Beobachtungen der Diffusion von Elektronen in Gasen liegen schon seit längerer Zeit für größere Geschwindigkeiten vor und ergeben Anhaltspunkte zu Vermutungen über das im vorliegenden untersuchte Geschwindigkeitsgebiet. Diffusion mittelschneller Kathodenstrahlen wurde 1893 von Hrn.

---

[1]) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 66. S. 557. 1921.

[2]) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 72. S. 348f. 1923.

Lenard[1]) mit dem Phosphoreszenzschirm untersucht. Aus den bei verschiedenen Strahlgeschwindigkeiten erhaltenen Trübungsbildern konnte Hr. Lenard den Schluß ziehen, daß mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit die Diffusion zunimmt. Dieser Schluß wird bestätigt durch die Trübungsmessungen Hrn. Frimans[2]) an schnellen Strahlen ($v = 0,92$ L. G.), durch eine von Hrn. Lenard[3]) für Wasserstoff bei $v = 0,34$ L. G. vorgenommene Abschätzung und schließlich durch die Messungen Hrn. P. Baumanns[4]) im Gebiet von 200 Volt bis herab zu 20 Volt Strahlgeschwindigkeit. Es war also auf Grund dieser Tatsachen zu vermuten, daß (wenigstens bis zu einer gewissen Grenze) die Diffusion auch in dem hier untersuchten Geschwindigkeitsgebiet mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit stärker wird.

Wie man sieht, stehen unsere Ergebnisse mit diesen indirekten Schlüssen an keiner Stelle in Widerspruch; in einzelnen Punkten bringen sie sogar eine unmittelbare überraschende Bestätigung.

Von außerordentlichem Interesse ist auch die Übereinstimmung der hier gewonnenen Ergebnisse mit denen einer Untersuchung Hrn. G. P. Thomsons[5]) über die Streuung von H^+-Strahlen in Wasserstoff, Argon und dem von mir nicht untersuchten Helium. Hr. Thomson findet in Wasserstoff starke Zunahme der Streuung mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit, in Argon dagegen ein Maximum der Streuung bei einer Lineargeschwindigkeit von $0,75 \cdot 10^8$ cm/sec; also den gleichen Kurventyp, wie er von mir für Elektronen von (größenordnungsweise) der gleichen Geschwindigkeit festgestellt ist. Trotz der vorhandenen Diskrepanz in der Lage der Maxima (ungefähr $2 \cdot 10^8$ für Elektronen gegenüber $0,75 \cdot 10^8$ für H^+-Strahlen) scheint diese Tatsache der Beachtung wert, um so mehr, als auch in anderer Beziehung weitgehende Ähnlichkeit im Verhalten von Elektronen und positiven Teilchen gleicher Lineargeschwindigkeit besteht.[6])

---

[1]) P. Lenard, Wied. Ann. 51. S. 225. 1894.

[2]) E. Friman, Ann. d. Phys. 49. S. 409. 1916.

[3]) Quantitatives über Kathodenstrahlen. S. 208. Anm. 599.

[4]) Diss. Heidelberg 1923.

[5]) Phil. Mag. (7) 2. S. 1076. 1926.

[6]) Vgl. C. Ramsauer, Jahrb. d. Rad. und Elektronik 9. S. 515. 1912.

Zusammenfassung

1. Die Beobachtungen Hrn. **Ramsauers** über das Verhalten von Argonatomen gegenüber langsamen Elektronen haben gezeigt, daß die Gesamtwirkung der Atome auf die Elektronen mit sinkender Elektronengeschwindigkeit schließlich wieder abnimmt. In der vorliegenden Arbeit wird ein spezieller Teil dieser Gesamtwirkung, nämlich die Diffusion langsamster Elektronen in Argon und Wasserstoff, in direkter Beobachtung untersucht.

2. Es wird eine Versuchsanordnung angegeben zur Erzeugung von Strahlenbündeln langsamer Elektronen, die bei kleinem Bündelquerschnitt symmetrische Verteilung der Strahlintensität in bezug auf die Bündelachse aufweisen. Durch eine besondere Konstruktion wird bei der angegebenen Anordnung das durch den Glühstrom erzeugte störende Magnetfeld zum größten Teil kompensiert, so daß es gelingt, mit der Strahlgeschwindigkeit bis auf 2 Volt herunterzukommen. Eingehende Diskussion der Fehlerquellen zeigt den großen Einfluß der Elektronenreflexion an den Blendenkanten auf die Intensitätsverteilung im Bündel und ihre Vermeidung. Ebenso wird der Einfluß der Elektronenreflexion am Auffangekäfig und der der Trägerbildung im Gase eingehend untersucht und durch geeignete Maßnahmen ausgeschaltet. Ein Auftreten positiver Träger als Fehlerquelle war nicht festzustellen.

3. Die gemessenen Verteilungskurven, welche die Strahlintensität als Funktion der Winkelabweichung von der Strahlbündelachse darstellen, werden in folgender Weise ausgewertet:

Die Differenz (Δb) der „Halbwertsbreiten" bei verschiedenen Drucken wird durch die Druckdifferenz Δp dividiert, der Quotient $\Delta b/p$ ist dann ein vorläufiges, relatives Maß für die Diffusionswirkung der Gasmoleküle. Aus dieser Auswertung ergibt sich:

4. In Argon erleiden die Elektronen bei Geschwindigkeiten von 30 Volt abwärts bis gegen 11 Volt eine zunehmende Diffusion. Von 11 Volt bis etwa 7 Volt fällt das Diffusionsvermögen jäh ab, und schon bei 6,5 Volt ist keinerlei Anzeichen mehr von Diffusion vorhanden. Letzteres gilt bis herab zu den kleinsten untersuchten Geschwindigkeiten von 2 Volt.

In Wasserstoff steigt das Diffusionsvermögen von 30 Volt Strahlgeschwindigkeit bis zu 2 Volt herab dauernd an. Ob auch hier das Diffusionsvermögen nach Überschreiten eines Maximums schließlich wieder abnimmt, wie es nach Hrn. Brüches Feststellung des Wiederabfalls der H_2-Wirkungsquerschnittskurve in diesem Gebiet wahrscheinlich sein dürfte, bleibt noch unentschieden.

5. Die Untersuchungen mit kleinem Gegenfeld ergaben für Strahlgeschwindigkeiten oberhalb der „Mindestgeschwindigkeit der Energieabgabe" (etwa 11 Volt für Argon, 7 Volt für Wasserstoff) folgendes bemerkenswerte Resultat: Erleidet ein Elektron beim Durchqueren eines Atoms gleichzeitig einen Geschwindigkeitsverlust und eine Änderung seiner Bewegungsrichtung, so ist die Ablenkung größer, als im Falle des Ausbleibens eines Geschwindigkeitsverlustes.

6. Aus dem seitlichen Auslauf der Verteilungskurven läßt sich der Schluß ziehen, daß bei allen untersuchten Geschwindigkeiten „echte" Reflexion der Elektronen an den getroffenen Atomen stattfindet.

7. Als Nebenresultat ergibt sich die Feststellung einer Geschwindigkeitsverluststufe von etwa 13 Volt bei „streifendem" Durchgang von Elektronen durch Argonatome.

8. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit der bisherigen indirekten Kenntnis des Gebiets verglichen, wobei sich keinerlei Widersprüche und zum Teil sogar überraschende Bestätigungen ergeben.

Vorliegende Untersuchung wurde in der Zeit von Winter 1923/24 bis Ostern 1926 im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig ausgeführt. Durch äußere Umstände wurde die endgültige Fertigstellung zum Druck verzögert. Für die Anregung zu dieser Untersuchung und für wertvolle Ratschläge bei ihrer Durchführung danke ich Hrn. Prof. Dr. Ramsauer aufs wärmste. Ferner habe ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre Unterstützung zu danken.

Heidelberg, im Juni 1927.

(Eingegangen 8. Juni 1927)

3. *Die Methode von A. A. Michelson zur Größenbestimmung von Fixsternen und ihre Übertragung auf Ultramikronen;*

von Rudolf Bechmann

(Hierzu Tafel I)

Einleitung

Im folgenden soll die Methode von Michelson[1]) zur Größenbestimmung von Fixsternen nach einem Vorschlag von H. Siedentopf[2]) auf die mikroskopische Anwendung zur Bestimmung der wahren Größe von Ultramikronen übertragen werden. Die Intensitätsverhältnisse in der Bildebene sind bei Selbstleuchtern und Nichtselbstleuchtern wegen der Inkohärenz bzw. Kohärenz der von diesen ausgehenden Strahlung verschieden. Bei R. Gans[3]) findet sich eine Diskussion für spalt- und kreisförmige Blenden, während die Diskussion von Doppelspaltblenden, wie sie Michelson zur praktischen Durchführung seines Verfahrens in Anwendung bringt, beim Mikroskop zwar gegenüber der von Gans behandelten Anordnung zu keiner weiteren Steigerung des Auflösungsvermögens, wohl aber zu wesentlich deutlicher beobachtbaren Erscheinungen Anlaß geben wird.

Die Intensitätsverhältnisse für Selbstleuchter und Nichtselbstleuchter werden allgemein aus einem Beugungsansatz abgeleitet; durch spezielle Annahmen folgen die von Michelson angegebenen Resultate.

Nach einigen Vorbemerkungen über die Darstellung der Intensitätsverteilung eines leuchtenden Objektes in der Bildebene in § 1 und einer allgemeinen Definition der Methode und ihre Stellung zur Abbeschen Abbildungstheorie in § 2,

---

1) A. A. Michelson, Phil. Mag. 30. S. 1—21. 1890.

2) H. Siedentopf, Zsigmondy-Festschrift, Ergänzungsband der Kolloid-Zeitschrift 36. 1925.

3) R. Gans, Ann. d. Phys. 78. S. 1. 1925.

werden in § 4 die wesentlichen Resultate für Selbstleuchter, in § 5 die Erscheinungen für Nichtselbstleuchter abgeleitet. In § 6 wird die Leistungsfähigkeit der Methode dargelegt und auf die technische Anordnung eingegangen, die zu einer Erwartung irrtümlicher Resultate Anlaß gegeben hat.

§ 1. Das Bild eines leuchtenden Objektes

Die Verknüpfung von Objektraum und Bildraum eines optischen Systems geschieht physikalisch durch ein Randwertproblem der Wellengleichung.

Die Gruppe von Problemen, die sich auf die Beugungserscheinungen in einer mathematisch streng definierten Ebene beziehen, wie z. B. der Fragenkomplex des Auflösungsvermögens (idealer) optischer Instrumente, läßt sich behandeln mittels der von Kirchhoff[1]) auf Grund des Huyghensschen Prinzips abgeleiteten angenäherten Lösung für den Lichtvektor in der Bildebene. Dabei wirkt die Eintrittspupille des abbildenden Systems als beugende Öffnung. Damit aber streng eine Abbildung in einer Ebene zustande kommt, sind Voraussetzungen notwendig, die in folgendem dauernd beibehalten werden und auch nahezu erfüllbar sind. Diese sind: Das abbildende System sei zentriert und vollständig korrigiert, scharf eingestellt und so berechnet, daß es die Abbesche Sinusbedingung[2]) für punktweise Abbildung mittels weitgeöffneter Strahlenbüschel erfülle.

Durch Anwendung des Greenschen Satzes[3]) auf eine Funktion u, die der Schwingungsgleichung genügt, gelingt es, die Werte der Funktion u im Aufpunkt P darzustellen durch die Werte von u auf der den Aufpunkt umschließenden Fläche Σ mit der in den Objektraum weisenden Normalen ν. Dies ergibt, falls man für u ein spezielles Integral der Schwingungsgleichung für räumliche Lichtausbreitung, eine

---

1) G. Kirchhoff, Vorl. über math. Optik, Leipzig 1891.

2) E. Abbe, Die Lehre von der Bildentstehung im Mikroskop, herausgeg. von O. Lummer u. F. Reiche, Braunschweig 1910. S. 18.

3) Die hier angegebene Vereinfachung des Kirchhoffschen Verfahrens entnehme ich den *Vorlesungen über Optik* von A. Sommerfeld (ungedruckt). Vgl. auch Riemann-Weber, Diff.-Gl. der Physik, II. Kap. 18 (im Erscheinen).

Kugelwelle $\frac{e^{ikr_0}}{r_0}$, und die Fläche Σ als eben annimmt, für die Erregung im Aufpunkt:

$$u_P = \frac{-ik}{4\pi}\int \frac{e^{ik(r+r_0)}}{r r_0} \cos(\nu r)\, d\sigma . \tag{1}$$

Dabei bedeuten r_0 und r die Entfernungen des Elementes $d\sigma$ der beugenden Ebene Σ vom Lichtpunkt bzw. Aufpunkt. Nach der Kirchhoffschen Methode ist in (1) die Integration über die lichtdurchlässige Öffnung σ der Fläche Σ zu erstrecken. Durch Einführung eines rechtwinkligen Koordinatensystems, dessen Z-Achse in den Objektraum weist und durch eine Taylorsche Entwicklung der Größen r_0 und r bis auf Glieder von der Größe $(\xi/R)^3$, $\left(\frac{\eta}{R}\right)^3$ findet man für die resultierende Erregung im Aufpunkt:

$$u_P = \frac{-ik}{2\pi} \cdot \frac{e^{ik(R+R_0)}}{R R_0}\int e^{ikf(\xi\eta)}\, d\sigma , \tag{2}$$

wobei

$$\left\{\begin{aligned} f(\xi\eta) = \xi\left(\frac{x_0}{R_0} + \frac{x}{R}\right) + \eta\left(\frac{y_0}{R_0} + \frac{y}{R}\right) \\ - \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_0}\right)(\xi^2 + \eta^2) - \frac{(\xi x_0 + \eta y_0)^2}{R_0^3} \right. \\ \left. - \frac{(\xi x + \eta y)^2}{R^3}\right\}, \\ R_0 = \sqrt{x_0^2 + y_0^2 + z_0^2}; \quad R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \end{aligned}\right. \tag{3}$$

bedeutet. Dabei sind x_0, y_0, z_0 die Koordinaten des Lichtpunktes, x, y, z die des Aufpunktes, ξ, η die des Elementes der Integrationsfläche $d\sigma$. x, y und x_0, y_0 können als kleine Größen vorausgesetzt werden.

Bei endlichem Abstand, sei es des leuchtenden Punktes, oder des Aufpunktes, von der Fläche σ sind in dem Ausdruck (3) die quadratischen Glieder im allgemeinen beizubehalten; die auftretenden Beugungserscheinungen sind vom Fresnelschen Typus. Zu Fraunhoferschen Beugungserscheinungen gelangt man, wenn in (3) die quadratischen Glieder verschwinden. Dies wird erreicht, wenn in (3) R und R_0 über alle Grenzen wachsen, bzw. in dem allgemeineren Fall, daß die Bedingung

$$\frac{1}{R} + \frac{1}{R_0} = 0 \tag{4}$$

erfüllt ist; d. h. daß man in der Objektebene selbst beobachtet. Dies entspricht dem Fall, daß man ein Fernrohr auf die senkrecht zu seiner Achse liegende Ebene, die den leuchtenden Punkt enthält, einstellt.[1] Die Intensitätsverteilung in der Bildebene eines den obigen Voraussetzungen genügenden abbildenden Systems stellt sich also nach (2) und (4) durch das Quadrat des absoluten Betrages von

$$(5) \qquad u_P = \frac{-ik}{2\pi} \cdot \frac{\cos(\nu r)}{R R_0} \int e^{i \frac{k}{R} [\xi (x - x_0) + \eta (y - y_0)]} \, d\xi \, d\eta$$

dar. Gemäß der Ableitung beziehen sich die Koordinaten x und y nicht auf den in der Bildebene liegenden Beobachtungspunkt, sondern auf den ihm in der Objektebene konjugierten Punkt. Der Übergang zu den Koordinaten x' und y' in der Bildebene bei einer durch ein optisches System mit der Lateralvergrößerung β vermittelten Abbildung erfolgt auf Grund der Abbeschen Sinusbedingung durch die Beziehung

$$(6) \qquad x' = \beta x; \qquad y' = \beta y.$$

Daraus folgt, daß die virtuellen Beugungserscheinungen in der Objektebene sich von den reellen Erscheinungen in der Bildebene nur durch ihre Dimensionen unterscheiden, so daß eine Veränderung der Lateralvergrößerung keinen wesentlichen Einfluß auf die Beugungserscheinungen hat.

Die Formel (5) gilt nur für streng punktförmige Objekte. Zu einer Darstellung der Intensitätsverteilung in der Bildebene für ein ausgedehntes Objekt gelangt man durch die Superposition der von den einzelnen strahlenden Flächenelementen des Objektes herrührenden Beiträge. Nach Abbe[2] sind dabei Selbstleuchter und Nichtselbstleuchter zu unterscheiden.

Bei *Selbstleuchtern* sind die Intensitäten der einzelnen Beiträge zu summieren. Ist τ der Bereich der leuchtenden Fläche, so ergibt sich für die Intensitätsverteilung[3]

---

[1] Nach E. Abbe (Bildentstehung usw., a. a. O. S. 24) gelangt man stets zu Fraunhoferschen Beugungserscheinungen, wenn bei einem optischen System Lichtpunkt und Aufpunkt in Ebenen liegen, die in bezug auf das abbildende System konjugiert sind.

[2] E. Abbe, Ges. Abhandlungen 1.

[3] N bedeutet Norm, d. i. das Quadrat des absoluten Betrages des betreffenden Ausdruckes.

$$J = \iint\limits_{\tau} N \left\{ e^{i \frac{k}{R} [\xi (x - x_0) + \eta (y - y_0)]} \, d\sigma \right\} \varphi(\tau) \, d\tau, \tag{7}$$

wobei die Funktion $\varphi(\tau)$ der Intensität der Ausstrahlung der einzelnen Flächenelemente $d\sigma$ Rechnung trägt.

Bei *Nichtselbstleuchtern* sind, da alle Teile der von dem Objekt ausgehenden Strahlen kohärent schwingen, die Amplituden der Lichterregung im Aufpunkt zu summieren. Dementsprechend ergibt sich für die Intensitätsverteilung

$$J = N \left\{ \iint\limits_{\tau} \varphi(\tau) e^{i \Delta_\tau} \, d\tau \iint\limits_{\sigma} d\sigma \, e^{i \frac{k}{R} [\xi (x - x_0) + \eta (y - y_0)]} \right\}. \tag{8}$$

Dabei bedeutet $\varphi(\tau)$ die Amplitude der Lichterregung in dem betrachteten Element des Objektes bzw. seinen Durchlässigkeitskoeffizienten für die primäre Strahlung bei Hellfeldbeleuchtung. Δ_τ ist ein Phasenfaktor, der im wesentlichen dem schiefen Einfall der Beleuchtung Rechnung trägt. Zu einer physikalisch anschaulichen Interpretation von (8) gelangt man nach Abbe[1]) durch Vertauschung der Integration über die leuchtende Fläche mit der über die wirksame Aperturblende. Dadurch wird aus (8)

$$J = N \left\{ \iint\limits_{\sigma} d\sigma \iint\limits_{\tau} \varphi(\tau) e^{i \frac{k}{R} [\xi (x - x_0) + \eta (y - y_0)]} e^{i \Delta_\tau} \, d\tau \right\}, \tag{9}$$

worin das innere Integral das auf der Fläche σ von τ erzeugte Interferenzspektrum darstellt. Die zweite Integration liefert die Intensitätsverteilung in der Bildebene durch Interferenz der von diesen Spektren durch die beugende Öffnung, bzw. Aperturblende in das Instrument gelangenden Lichtstrahlen. Die Ähnlichkeit des Bildes ist bedingt durch die Anzahl und die Ordnungen der zur Interferenz gelangenden Spektren.[2]) Die in der beugenden Ebene auftretenden Beugungsmaxima und Minima, deren Abstände und Intensitäten, sind abhängig von der Form bzw. Struktur und der Beleuchtung des Objektes.

---

[1]) E. Abbe, Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung, Arch. f. mikr. Anatomie 9. 1874.

[2]) M. Wolfke, Ann. d. Phys. 34. S. 277. 1910; 37. S. 96. 1912.

§ 2. Die Erweiterung des Auflösungsvermögens

Allgemeines

Leuchtende Objekte, deren Dimensionen unter der Grenze des Auflösungsvermögens der Objektive optischer Systeme liegen, lassen eine direkte Größen- und Formbestimmung nicht zu, während ihre Sichtbarmachung im Fernrohr und Mikroskop (Ultramikroskop) gelingt. Als untere Grenze für die Sichtbarkeit von Ultramikronen kann die Größe von 0,004 μ angenommen werden.[1]

Demgegenüber entsteht die Frage nach einer optischen Anordnung, aus der sich auf die Größe der leuchtenden Objekte schließen läßt.

Für Selbstleuchter weist H. **Fizeau**[2] auf die Möglichkeit hin, die Interferenzen der von zwei leuchtenden Spalten herrührenden Beugungserscheinungen zu verwenden, um einen Schluß auf die Größe der Sterndurchmesser machen zu können.

Unabhängig davon gibt **Michelson**[3] dieselbe optische Anordnung, auf Grund deren **Michelson** und **Pease**[4] in neuerer Zeit vier Sterndurchmesser erfolgreich bestimmt haben. Die Methode beruht auf folgendem. Deckt man das Objektiv eines astronomischen Fernrohres mit einem undurchlässigen Schirm zu und läßt an den beiden Enden eines Durchmessers der Objektivöffnung zwei schmale spaltförmige Teile wirken, dann wird das Bild eines Objektes, das unter der Größe des Auflösungsvermögens des abbildenden Systems liegt und als Beugungsscheibchen erscheint, parallel zu der Verbindungslinie der beiden Spaltmitten auseinandergezogen; außerdem entsteht eine Interferenzerscheinung auf dem Beugungsscheibchen, die aus mehreren äquidistanten Helligkeitsmaximis und -minimis besteht, derart, daß diese Interferenzstreifen senkrecht zu der Längserstreckung des Beugungsscheibchens stehen und parallel zu den Spalten, die über der Öffnung des Objektivs angebracht sind, laufen. Diese Beugungserscheinungen erlauben einen Schluß auf die Größe des leuchtenden Objektes. **Michelson** zeigt: Hat das leuchtende Objekt in einer Richtung parallel zu der Verbindungslinie der beiden Spalte einen Durchmesser, der gleich dem objektiven Auflösungsvermögen des Fernrohres ist, das einer Öffnung des Objektivs entspricht, die bis zu den Spalten reicht, dann verschwindet diese Interferenzerscheinung zugunsten einer im wesentlichen konstanten Helligkeitsverteilung in der Mitte des Beugungsscheibchens; auf Objekten von abweichender Größe bleibt sie noch sichtbar. Durch Veränderung der Spaltabstände wird diese Interferenzerscheinung verändert; die Beobachtung ergibt dann ein Verschwinden der Interferenzstreifen bei einem entsprechenden Objekt.

---

[1] H. **Siedentopf**, Ztschr. f. wiss. Mikr. **29**. S. 1—47. 1912.

[2] H. **Fizeau**, Bem. zum Prix Bordin, Compt. rend. **66**. S. 934. 1868.

[3] A. A. **Michelson**, Phil. Mag. **30**. S. 1—21. 1890.

[4] A. A. **Michelson** und F. G. **Pease**, Astrophys. Journ. **53**. S. 249—259. 1921.

Zur praktischen Ausmessung von Objekten sind also die Intensitätsverhältnisse der Beugungsscheibchen in Abhängigkeit von der Objektgröße und dem Abstand der beiden Spalte zu berechnen; insbesondere sind die speziellen Abstände, bei denen die Interferenzerscheinungen verschwinden, zu ermitteln.

Für Selbstleuchter sind diese Rechnungen unter Berücksichtigung verschiedener Ausstrahlungsgesetze der Lichtquelle näherungsweise durchgeführt.[1])

Nach Michelson läßt sich das interferometrische Meßverfahren auch mit *einer* spaltförmigen oder kreisförmigen Blende variabler Größe durchführen[2]); doch werden einerseits die visuellen Bedingungen für die Beobachtung der Intensitätsmaxima und -minima dabei wesentlich ungünstiger, andererseits ist die Leistungsfähigkeit dieser Anordnung geringer, so daß dies Verfahren bisher keine experimentelle Anwendung gefunden hat.

Die Frage nach der Größenbestimmung von Ultramikronen aus dem ultramikroskopischen Bild wurde von H. Siedentopf[3]) aufgeworfen. Während ein Versuch zur Größenbestimmung, das bei Totalreflexion in das zweite Medium eintretende Licht für die Funkenerscheinung unrunder Ultramikronen auszunützen[4]), mißlang, zeigt die Michelsonsche

---

[1]) A. A. Michelson, Phil. Mag. 30. S. 1. 1890.
[2]) A. A. Michelson, Phil. Mag. 30, speziell S. 17. 1890.
[3]) H. Siedentopf, Zsigmondy-Festschrift a. a. O.
[4]) Cotton und Mouton, Les Ultramicroskopes S. 45. Paris 1906.

Methode beim Mikroskop bzw. Ultramikroskop nach Vorversuchen von **H. Siedentopf**[1]) einen Weg zur Messung der wahren Größe von Ultramikronen, worauf schon **Michelson**[2]) und **E. Gehrcke**[3]) hingewiesen haben. Über die Anwendung von nur einer spalt- bzw. kreisförmigen Blende vgl. **R. Gans.**[4])

Es sei das Prinzip, das der wahren Größenbestimmung eines leuchtenden Objektes aus seinem als Bild erscheinenden Beugungsscheibchen zugrunde liegt, allgemein formuliert.

Unter Verwendung einer optischen Anordnung, die eine oder mehrere experimentell veränderliche Größen enthält, sei für die Intensitätsverteilung des unähnlichen Bildes eines leuchtenden Objektes, die abhängt von den wahren Dimensionen und eben diesen Parametern, ein eindeutig beobachtbarer („Kipp"-)Effekt der Intensitätsverteilung gesucht, der einen berechenbaren Zusammenhang liefert zwischen diesen durch das Einstellen auf den Kippeffekt festgelegten Variablen und der wahren Objektgröße.

Diese im Anschluß an **Michelson** formulierte Methode zur Bestimmung der wahren Objektgröße aus seinem unähnlichen Bild stellt eigentlich kein neues Prinzip dar, vielmehr eine direkte Erweiterung der seit **Abbe** systematisch entwickelten Theorie des Auflösungsvermögens optischer Instrumente. In den diesbezüglichen Formeln für die Intensitätsverteilung von Selbstleuchtern (7) und Nichtselbstleuchtern (8) wird unter Konstanthaltung der Koordinaten des Objektes diese als stetige Funktion der Koordinaten der Eintrittspupille aufgefaßt. In derselben Weise erzeugte **Abbe** sukzessiv unähnliche Bilder des Objektes, nur mit dem Unterschied, daß die Koordinaten der Eintrittspupille nicht stetig veränderlich waren.

§ 3. Ableitung der Integrale aus den Gleichungen (7) und (8)

A. Zunächst ist der in Gleichungen (7) und (8) auftretende Ausdruck, der die Abhängigkeit der Intensitätsverteilung von der *Form der Eintrittspupille* darstellt, zu bilden. Es werde der Ausdruck

---

[1]) **H. Siedentopf, Zsigmondy**-Festschrift a. a. O.

[2]) **A. A. Michelson**, Americ. Journ. of Science 39. S. 115. 1890.

[3]) **E. Gehrcke**, Die Wissenschaft, Heft 17. S. 120. Braunschweig 1906.

[4]) **R. Gans**, Ann. d. Phys. 78. S. 1. 1925.

$$(10)\quad \begin{cases} \Phi(x-x_0;\quad y-y_0) = \iint e^{2i\mu[\xi(x-x_0)+\eta(y-y_0)]}\,d\xi\,d\eta\,; \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \mu = \dfrac{k}{2R} \end{cases}$$

für die folgenden Formen der Eintrittspupille abgeleitet.

a) *Spaltförmige Öffnung.* Die Ränder der Blenden liegen symmetrisch zu dem Koordinatensystem. Die Breite des Spaltes sei a, die Höhe b. Dann wird aus (10)

$$(11)\quad \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}}\int_{-\frac{b}{2}}^{+\frac{b}{2}} e^{2i\mu[\xi(x-x_0)+\eta(y-y_0)]}\,d\xi\,d\eta = a\,b\,\frac{\sin\mu a(x-x_0)}{\mu a(x-x_0)}\cdot\frac{\sin\mu b(y-y_0)}{\mu b(y-y_0)}.$$

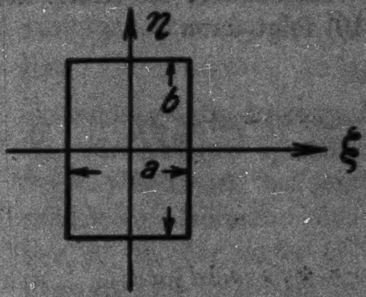


Fig. 1

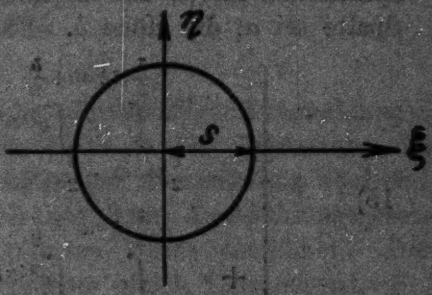


Fig. 2

b) *Kreisförmige Öffnung.* Der Radius des Kreises sei s. Sein Mittelpunkt falle mit dem Koordinatenanfangspunkt zusammen. Durch Einführung von Polarkoordinaten

$$\xi = P\cos\Theta\,;\quad \eta = P\sin\Theta\,;\quad x-x_0 = \varrho\cos\vartheta\,;\quad y-y_0 = \varrho\sin\vartheta$$

wird aus (10)

$$(12)\quad \int_0^s P\,dP\int_0^{2\pi} d\Theta\, e^{2i\mu P\varrho\cos(\Theta-\vartheta)} = \int_0^s P\,dP\int_0^{2\pi} d\Theta\, e^{2i\mu P\varrho\cos\Theta}.$$

Nach der Theorie der Besselschen Funktionen ist

$$(13)\quad \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\Theta\, e^{ix\cos\Theta} = J_0(x)\,;\qquad \int_0^x \xi J_0(\xi)\,d\xi = xJ_1(x).$$

Dadurch wird aus (12)

$$(14)\qquad \Phi = 2\pi s^2\,\frac{J_1(2\mu s\varrho)}{2\mu s\varrho}.$$

c) *Zwei spaltförmige Öffnungen.* Beide Spalte seien gleich groß und liegen symmetrisch zu dem Koordinatensystem; sie seien untereinander parallel und parallel zur η-Achse (vgl. Fig. 3). Die

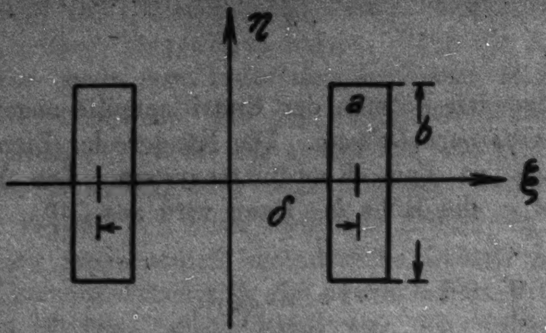


Fig. 3

Spaltmitten haben den Abstand δ voneinander; die Breite der Spalte sei a, die Höhe b. Für (10) folgt dann

$$15)\quad \left\{\begin{aligned} &\int\limits_{\frac{1}{2}(\delta-a)}^{\frac{1}{2}(\delta+a)}\int\limits_{-\frac{b}{2}}^{+\frac{b}{2}} e^{2i\mu[\xi(x-x_0)+\eta(y-y_0)]}\,d\xi\,d\eta \\ &+\int\limits_{-\frac{1}{2}(\delta+a)}^{-\frac{1}{2}(\delta-a)}\int\limits_{-\frac{b}{2}}^{+\frac{b}{2}} e^{2i\mu[\xi(x-x_0)+\eta(y-y_0)]}\,d\xi\,d\eta. \end{aligned}\right.$$

Der erste Term von (15) ergibt

$$(16)\quad \left\{\begin{aligned} &\int\limits_{\frac{1}{2}(\delta-a)}^{\frac{1}{2}(\delta+a)} d\xi\, e^{2i\mu\xi(x-x_0)}\int\limits_{-\frac{b}{2}}^{+\frac{b}{2}} d\eta\, e^{2i\mu(y-y_0)} \\ &=\frac{e^{i\mu(\delta+a)(x-x_0)}-e^{i\mu(\delta-a)(x-x_0)}}{2i\mu(x-x_0)}\cdot\frac{e^{i\mu b(y-y_0)}-e^{-i\mu b(y-y_0)}}{2i\mu(y-y_0)} \\ &=\frac{e^{i\mu\delta(x-x_0)}\sin\mu a(x-x_0)\cdot\sin\mu b(y-y_0)}{\mu^2(x-x_0)(y-y_0)}. \end{aligned}\right.$$

Der zweite Term in (15) geht aus (16) durch Vertauschung von δ mit $-\delta$ hervor und wird

$$(16\text{a})\quad \frac{e^{-i\mu\delta(x-x_0)}\sin\mu a(x-x_0)\sin\mu b(y-y_0)}{\mu^2(x-x_0)(y-y_0)}.$$

Die beiden Glieder (16) und (16a) lassen sich noch zusammenfassen, wodurch (15) übergeht in

$$\Phi = 2\,\frac{\sin\mu a(x-x_0)\sin\mu b(y-y_0)\cos\mu\delta(x-x_0)}{\mu^2(x-x_0)(y-y_0)}. \tag{17}$$

Weiter ließe sich eine Anordnung angeben, bei der die eben betrachteten Öffnungen weiter unterteilt sind, also durch mehrere Spalte oder im Grenzfall vieler Spalte durch ein Beugungsgitter ersetzt sind. Doch gehen wir hierauf nicht ein, da in dieser Richtung noch keinerlei Vorversuche ausgeführt sind.

B. Bei der Bildung der Ausdrücke (7) und (8) ist sodann auf die *Form* des leuchtenden Objektes und die *Ausstrahlungsverteilung* über dasselbe Rücksicht zu nehmen. Die Objekte liegen symmetrisch zum Koordinatensystem. Form und Ausstrahlung seien in die Beziehung

$$y_0 = \pm f(x_0) \tag{18}$$

zusammengefaßt, so zwar, daß bei gleichmäßiger Ausstrahlung y_0 die zur Abszisse x_0 gehörende Ordinate der Begrenzung der Scheibe bedeutet, bei ungleichförmiger Ausstrahlung aber eine reduzierte Ordinate, die sich aus dem Ausstrahlungsgesetz $\varphi(x_0 y_0)$ in der unter c) erläuterten Weise berechnet. Der Phasensektor in (8) sei in folgendem gleich Eins gesetzt.

Es werden folgende Fälle betrachtet:

a) *Lineares Objekt* mit gleichmäßiger Ausstrahlung. Das Objekt habe die Höhe l und die Breite d. Dann gilt

$$y_0 = f(x_0) = \frac{l}{2} \quad \text{für } 0 < x_0 < \frac{d}{2}. \tag{19}$$

b) *Kreisförmiges Objekt mit gleichmäßiger Ausstrahlung.* (18) wird, wenn d der Durchmesser der Kreisscheibe ist

$$f(x_0) = \sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - x_0^2}. \tag{20}$$

c) *Kreisförmiges Objekt mit ungleicher Oberflächenausstrahlung.* Die Ausstrahlung sei zonal, d. h. nur eine Funktion des Abstandes ϱ vom Mittelpunkt der Scheibe. Das Ausstrahlungsgesetz sei gegeben durch

$$\varphi(\varrho) = \varphi\left(\sqrt{x_0^2 + y_0^2}\right). \tag{21}$$

Dann soll in (18) bedeuten:

$$f(x_0) = \int\limits_0^{\sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - x_0^2}} \varphi\left(\sqrt{x_0^2 + y_0^2}\right) dy_0 . \tag{22}$$

Setzt man speziell eine Verteilung[1]) von der Form

$$J = J_0\left(\left(\frac{d}{2}\right)^2 - \varrho^2\right)^n \tag{23}$$

an, wobei ϱ den Radius der Kreiszone bedeutet, so geht (22) über in

$$f(x_0) = J_0 \int\limits_0^{\sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - x_0^2}} \left(\left(\frac{d}{2}\right)^2 - x_0^2 - y_0^2\right)^n dy_0 . \tag{24}$$

Dieses Integral läßt sich auswerten; (24) ergibt

$$f(x_0) = x\left(\left(\frac{d}{2}\right)^2 - x_0^2\right)^{n+\frac{1}{2}}, \tag{25}$$

wobei

$$x = J_0 \cdot \frac{2\cdot 4\cdot 6\ldots 2n}{1\cdot 3\cdot 5\ldots(2n+1)}$$

ist.

Es sei hervorgehoben, daß nach (25) die Intensität am Rand der leuchtenden Scheibe verschwindet, was tatsächlich nicht der Fall ist. Bei Sternen vollzieht sich der Intensitätsabfall nach dem Gesetz[2])

$$(1 + \tfrac{3}{2}\cos\vartheta) \qquad \cos\vartheta = \sqrt{1 - \varrho^2}. \tag{26}$$

Für den Wert $n = 0,4$ in (25) stimmen beide Ansätze praktisch gut überein. Der Parameter n läßt sich auch durch Messung ermitteln, worauf in dem folgenden Paragraphen hingewiesen wird.

§ 4. Anwendung auf Selbstleuchter

Wir beschränken uns in diesem Paragraphen auf die Doppelspaltanordnung, da die Steigerung des Auflösungsvermögens an die Anwendung der **Michelson**schen Spiegelmethode geknüpft ist. Aber auch in dem Grenzgebiet des normalen Auflösungsvermögens des verwendeten Teleskops, bei dem man zur Größenbestimmung mit der Anwendung einer einzigen spalt- oder kreisförmigen Blende von variabler Größe auskommt, gibt die Doppelspaltordnung, also hier ohne Spiegel, zu wesentlich günstigeren visuellen Erscheinungen Anlaß.

---

[1]) A. A. **Michelson** und F. G. **Pease**, Astrophys. Journ. 53. S. 249—259. 1921.

[2]) R. **Emden**, Festschrift für v. **Seeliger**, Berlin 1924. S. 347.

Unter Annahme einer aus zwei Spalten bestehenden Eintrittspupille wird die Intensität auf dem Beugungsscheibchen nach (7), (17) und (18) proportional dem Ausdruck

$$(27)\qquad J = \int\limits_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} \int\limits_{0}^{f(x_0)} \left[\frac{\sin \mu a (x - x_0)}{\mu a (x - x_0)} \cdot \frac{\sin \mu b (y - y_0)}{\mu b (y - y_0)} \cos \mu \delta (x - x_0) \right]^2 \cdot d x_0 \, d y_0 \,.$$

In dem Grenzfall verschwindender Spaltbreite und Höhe geht (27) wegen

$$\lim_{a \to 0} \frac{\sin \mu a (x - x_0)}{\mu a (x - x_0)} = 1 \quad \text{und} \quad \lim_{b \to 0} \frac{\sin \mu b (y - y_0)}{\mu b (y - y_0)} = 1$$

über in

$$(28)\qquad J = \int\limits_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} f(x_0) \cos^2 \mu \delta (x - x_0) \, d x_0$$

bzw. nach einer kleinen Umformung in

$$(28\text{a})\qquad J = \frac{1}{2} \int\limits_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} f(x_0) [1 + \cos 2 \mu \delta (x - x_0)] \, d x_0 \,,$$

der bei Michelson[1]) den Ausgangspunkt für das Verfahren bildet.

Die Diskussion des Ausdruckes (28a) führt Michelson mit Hilfe eines Visibilitätsansatzes aus, der für das Folgende nicht verallgemeinerungsfähig ist. Man überzeugt sich leicht, daß die Intensitätsverteilung (28a) äquidistante Helligkeitsmaxima und -minima besitzt, die für bestimmte Werte der Parameter d und δ simultan verschwinden. Bei dem allgemeineren Ausdruck (27) findet dies nicht mehr statt. Wir

---

1) A. A. Michelson, a. a. O. Formel (1).

beschränken uns bei der Diskussion von (27) bzw. (28a) auf die Durchschnittsachse des Beugungsscheibchens, setzen daher im folgenden stets $y = 0$. Außerdem genügt es, das Verhalten der Intensität in Abhängigkeit von der Objektgröße und dem Spaltabstand in der Mitte des Beugungsscheibchens, also in der Umgebung der Stelle $x = 0$ zu untersuchen. Hier gilt, da unter den gemachten Annahmen für $f(x_0)$ nach (19), (20) bzw. (25) $\partial J/\partial x$ identisch Null ist, d. h. die Intensität hier dauernd einen Extremwert besitzt, die Entwicklung

$$J(x) = J(0) + \frac{x^2}{2}\left(\frac{\partial^2 J}{\partial x^2}\right)_0 + \dots, \tag{29}$$

wobei $J(0)$; $\left(\frac{\partial^2 J}{\partial x^2}\right)_0$ Funktionen der Parameter d und δ sind. Als Bedingung für den einstellbaren Effekt, die die gesuchte Beziehung zwischen d und δ liefert, setzen wir an:

$$\left(\frac{\partial^2 J}{\partial x^2}\right)_{x=0} = 0. \tag{30}$$

Auf Gleichung (28a) angewandt, ergibt sie

$$\int\limits_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} f(x_0) \cos 2\mu\,\delta\, x_0 \cdot d x_0 = 0. \tag{31}$$

Wir führen darin die dimensionslose Integrationsvariable $w = \frac{2x_0}{d}$ und den dimensionslosen Parameter

$$\frac{\mu\, d\, \delta}{\pi} = \frac{d\,\delta}{\lambda R} = p \tag{32}$$

ein. (31) geht dabei über in

$$\int\limits_{-1}^{+1} f(w) \cos \pi p w \cdot d w = 0; \qquad f(w) = f(x_0). \tag{33}$$

Die speziellen Werte, für die (33) verschwindet, seien $p = p_\nu$, wobei der Index ν die Ordnung der Wurzeln angibt. Gleichung (33) gibt dann für die Werte von p_ν den Zusammenhang zwischen der Objektgröße und den speziellen Spaltabständen, bei denen die Interferenzstreifen in der Mitte des Beugungsscheibchens verschwinden.

Es sind nun die Werte von p_ν für die verschiedenen Objektformen zu ermitteln.

Bei Annahme eines *linearen Objekts* erhält man nach (19) für (33)

$$\frac{l}{2}\int_{-1}^{+1}\cos \pi p w \, dw = \frac{l \sin \pi p}{\pi p} = 0. \tag{34}$$

Die Wurzeln sind also

$$p_\nu = 1; 2; 3; \ldots \tag{35}$$

Für eine nach dem Gesetz (25) strahlende *Kreisscheibe* lautet (33) bis auf einen konstanten Faktor

$$\int_{-1}^{+1}(1 - w^2)^{n + {}^1\!/_2}\cos \pi p w \, dw = 0\,. \tag{36}$$

Dieses Integral läßt sich durch Besselsche Funktionen darstellen.1) Es gilt die Beziehung2)

$$J_n(z) = \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^n}{\Gamma(n + \frac{1}{2}) \cdot \Gamma(\frac{1}{2})}\int_{-1}^{+1}(1 - w^2)^{n - {}^1\!/_2}\cos z w \cdot dw\,. \tag{37}$$

Somit wird (36)

$$\int_{0}^{1}(1 - w^2)^{n + {}^1\!/_2}\cos \pi p w \cdot dw = C J_{n+1}(\pi p) = 0\,. \tag{38}$$

Für die gleichmäßig strahlende Scheibe ist nach (20) bzw. (25) $n = 0$. Die ersten beiden Werte von p, p_1 und p_2, die die Gleichung (38) erfüllen, sind in ihrer Abhängigkeit von dem Parameter n als Abszisse in Fig. 4 dargestellt. Als Ordinate ist der Wert von p, d. h. die durch π dividierte erste bzw. zweite Wurzel der Besselschen Funktion von der Ordnung n gewählt. Zufolge einer am Ende des vorigen Paragraphen gemachten Bemerkung trägt der Wert $n = 0{,}4$ in genügender Näherung den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung. Andererseits besteht bei technischer Vervollkommnung der Methode die Möglichkeit, aus den beiden Spaltabständen, bei denen die Interferenzerscheinungen zum ersten und zweiten Male verschwinden, diese Unbekannte zu ermitteln. Sind die beiden ersten sukzessiven Wurzeln in (38) p_1 und p_2, so ist

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\delta_1}{\delta_2}\,,$$

---

1) R. Gans, Physik. Ztschr. 25. S. 335. 1924.

2) G. N. Watson, Theory of Bessel Functions, Cambridge 1922.

wenn δ_1 und δ_2 die beiden gemessenen Werte für jene Spaltabstände sind. Daraus läßt sich die Ordnung der zugehörigen

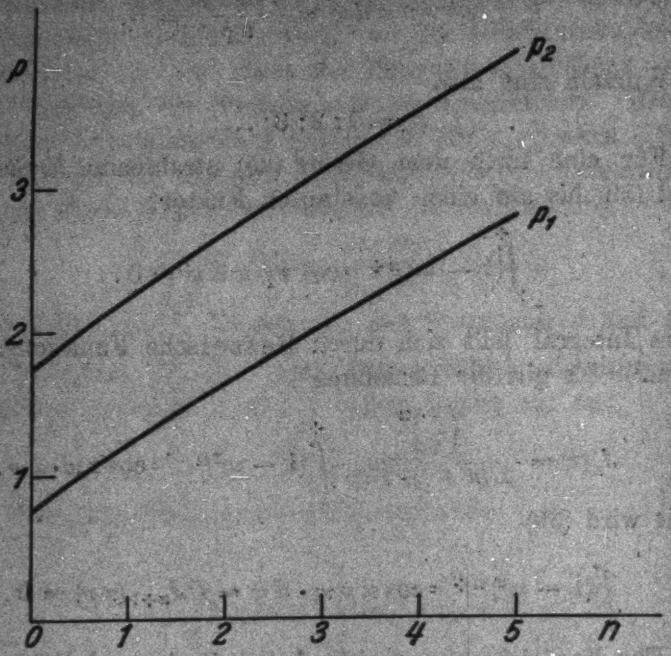


Fig. 4

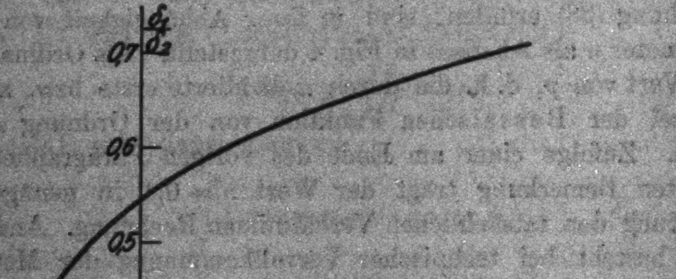


Fig. 5

Besselschen Funktion in (38) und dadurch der Wert von n ermitteln. Fig. 5 enthält eine graphische Interpolation. Als

Abszisse ist der Wert von n, als Ordinate das Verhältnis der ersten beiden Wurzeln der Besselschen Funktion von der Ordnung $n+1$ aufgetragen, welches nach (38) gleich dem Verhältnis der gemessenen Werte δ_1/δ_2 ist.

Wir berücksichtigen nun die endliche Spaltbreite und greifen dazu auf Formel (27) zurück. Unter Beschränkung auf die Querachse des Beugungsscheibchens wird (27), falls wir ein lineares Objekt zugrunde legen, bis auf einen unwesentlichen Faktor, der von der Integration nach y_0 herrührt:

$$J=\int_{-d/2}^{+d/2}\left[\frac{\sin\mu a(x-x_0)}{\mu a(x-x_0)}\cos\mu\delta(x-x_0)\right]^2 dx_0. \tag{39}$$

Führt man die Bezeichnungen

$$\mu a x=\xi;\quad \mu a d=\eta;\quad \mu a(x-x_0)=\zeta;\quad \frac{\delta}{a}=\beta \tag{40}$$

ein, so nimmt (39) die Gestalt an

$$J=\int_{\xi-\frac{\eta}{2}}^{\xi+\frac{\eta}{2}}\left[\frac{\sin\zeta}{\zeta}\cos\beta\zeta\,d\zeta\right]^2 d\zeta. \tag{41}$$

Durch Einführung der Funktion

$$F(z)=\int_0^z\left[\frac{\sin\zeta}{\zeta}\cos\beta\zeta\right]^2 d\zeta \tag{42}$$

wird (41)

$$J=F\left(\xi+\frac{\eta}{2}\right)-F\left(\xi-\frac{\eta}{2}\right). \tag{41a}$$

Die Funktion (42) läßt sich durch den Integralsinus und die trigonometrischen Funktionen darstellen und dadurch mit Hilfe der Tabellen für den Integralsinus[1]) berechnen. Durch partielle Integration ergibt sich

$$\left\{\begin{aligned}\int_0^x\frac{\sin\alpha\zeta\sin\beta\zeta}{\zeta^2}\,d\zeta=-\frac{\sin\alpha x\sin\beta x}{x}&+\int_0^x\frac{\alpha\cos\alpha\zeta\sin\beta\zeta}{\zeta}\,d\zeta\\&+\int_0^x\frac{\beta\sin\alpha\zeta\cos\beta\zeta}{\zeta}\,d\zeta.\end{aligned}\right. \tag{43}$$

Wendet man (43) unter Berücksichtigung einiger elementarer trigonometrischer Formeln auf (42) an, so erhält man

---

1) E. Jahnke u. F. Emde, Funktionstafeln, Leipzig u. Berlin 1923.

$$(44)\quad \left\{\begin{aligned} \int_0^x \left[\frac{\sin\zeta\cos\beta\zeta}{\zeta}\right]^2 = \frac{1}{4}\Big[&(\beta+1)\,\mathrm{Si}\,[2(\beta+1)x] \\ &+(\beta-1)\,\mathrm{Si}\,[2(\beta-1)x]-2\beta\,\mathrm{Si}\,(2\beta x) \\ &+2\,\mathrm{Si}\,(\beta x)-\frac{\{\sin(\beta+1)x-\sin(\beta-1)x\}^2}{x}\Big]. \end{aligned}\right.$$

Die Bedingung für das Verschwinden der Interferenzstreifen in der Mitte des Beugungsscheibchens gemäß (30) lautet für (41)

$$(45)\qquad \text{a)}\quad \cos\frac{\beta\eta}{2}=0;\qquad \text{b)}\quad \frac{\eta}{2}\operatorname{cotg}\frac{\eta}{2}-1=\frac{\beta\eta}{2}\operatorname{tang}\frac{\beta\eta}{2}.$$

Die Wurzeln von (45a) sind $\frac{\beta\eta}{2}=\frac{2n+1}{2}\pi$, also unabhängig von a. Ist β bekannt, so lassen sich die Wurzeln von (45b) ermitteln. Da aber praktisch a klein gegen δ ist, so läßt sich die linke Seite von (45b) entwickeln; dadurch geht (45b) über in:

$$(46)\qquad \frac{\beta\eta}{2}\operatorname{tang}\frac{\beta\eta}{2}=\frac{\eta^2}{12}.$$

Die Wurzeln dieser Gleichung lassen sich leicht graphisch ermitteln. In dem Grenzfall verschwindender Spaltbreite geht (46) zusammen mit (45a) in (34) über. Auf die Behandlung von gleichförmig und ungleichförmig ausstrahlenden Kreisscheiben sei hier nicht eingegangen.

§ 5. Anwendung auf Nichtselbstleuchter

Im folgenden gehen wir dazu über, die Intensitätsverhältnisse der eben betrachteten Anordnungen für Nichtselbstleuchter, also im wesentlichen im Hinblick auf die mikroskopische Anwendung, abzuleiten. Da es sich hier in höherem Grade um Neues handelt, als in dem vorigen, wesentlich schon von **Michelson** behandelten Abschnitt, werden wir jetzt etwas ausführlicher vorgehen, nämlich neben der Anordnung der zwei Spalte mit verschwindender und endlicher Spaltbreite auch diejenige des einfachen Spaltes und der kreisförmigen Öffnung besprechen.

a) *Zwei Spalte.* Die Intensität auf dem Beugungsscheibchen ist nach (8) bei Annahme einer aus zwei Spalte bestehenden Eintrittspupille gemäß (17) gegeben durch den folgenden Ausdruck, falls man hier Form und Ausstrahlung des Objektes den Ansatz (18) zugrunde legt:

$$(47)\quad \left\{ \begin{aligned} J = \Bigg\{ \int\limits_{-d/2}^{+d/2} \int\limits_{0}^{f(x_0)} & \frac{\sin \mu\, a(x - x_0)}{\mu\, a(x - x_0)} \\ & \cdot \frac{\sin \mu\, b(y - y_0)}{\mu\, b(y - y_0)} \cos \mu\, \delta (x - x_0)\, d x_0\, d y_0 \Bigg\}^2 . \end{aligned} \right.$$

Wegen der Größenverhältnisse beim Mikroskop ist bei der praktischen Anwendung des Verfahrens der Einfluß der endlichen Spaltbreite im allgemeinen zu berücksichtigen. Doch sei als erste Näherung der Fall verschwindender Spaltbreite und Spalthöhe betrachtet, der den charakteristischen Verlauf der Intensität in Abhängigkeit von der Objektgröße und dem Spaltabstand erkennen läßt. Der Einfluß der endlichen Spaltbreite stellt sich dann als Korrektion dieser Resultate dar. Unter diesen Voraussetzungen ist die Intensitätsverteilung auf der Querachse des Beugungsscheibchens bis auf einen unwesentlichen Faktor gegeben durch

$$(48)\qquad J = \Bigg\{ \int\limits_{-d/2}^{+d/2} f(x_0) \cos \mu\, \delta (x - x_0)\, d x_0 \Bigg\}^2 .$$

Vergleichsweise seien die unter denselben Annahmen resultierenden Intensitätsverhältnisse (28a) bei Selbstleuchtern denjenigen bei Nichtselbstleuchtern (48) gegenübergestellt. Bei konstanter Objektgröße setzt sich die Intensitätsverteilung bei Selbstleuchtern nach (28a) zusammen aus der Summe zweier Glieder, einem konstanten Glied und einem in Abhängigkeit von dem Spaltabstand oszillierenden, das konstante nicht übersteigende Glied. Die Intensitätsverteilung besitzt demnach Maxima und Minima, deren Lage eine Funktion des Spaltabstandes ist, dagegen keine Nullstellen. Das Verschwinden des zweiten Termes liefert im wesentlichen die Bedingung für das Verschwinden der Interferenzstreifen.

Bei Nichtselbstleuchtern dagegen besitzt die Intensität auf der X-Achse Nullstellen. Um dies einzusehen und um den Verlauf der Intensität in Abhängigkeit von dem Spaltabstand festzustellen, führen wir die Integration in (48) zunächst für ein lineares Objekt, d. h. für $f(x_0) = c$ aus. Durch eine kleine Zwischenrechnung erhält man bis auf einen unwesentlichen Faktor

$$(49)\qquad J = \left\{ \frac{\sin \dfrac{\mu\, d\, \delta}{2}}{\mu\, \delta} \cos \mu\, \delta\, x \right\}^2 .$$

Der erste Faktor in (49) ist ein Amplitudenfaktor, der von der Objektgröße und dem Spaltabstand abhängt, der zweite Faktor liefert die Verteilung auf der Achse des Beugungsscheibchens. Die Intensität besitzt also Nullstellen, die sich aus $\cos \mu \delta x = 0$ ergeben. Der Abstand der Nullstellen, d. h. die Breite der Interferenzstreifen ist abhängig von dem Spaltabstand δ. Der erste Faktor ist maßgebend für die Helligkeit auf dem Beugungsscheibchen. Diese schwankt demnach zwischen einer maximalen Helligkeit und einer vollständigen Auslöschung. Durch Veränderung des Spaltabstandes kann man auf diese beiden Erscheinungen einstellen und sie so zur Größenbestimmung des Objektes nutzbar machen.

Vollständige Auslöschung auf dem Beugungsscheibchen tritt ein, falls

$$(50) \qquad \sin \frac{\mu d \delta}{2} = 0 \quad \text{ist, d. h.} \quad \frac{\mu d \delta}{2} = n \pi \quad \text{oder} \quad p_\nu = 2n,$$

wenn man wieder die Beziehung (32) einführt.

Maximale Helligkeit besitzt das Beugungsscheibchen für die Werte von δ, für die der Amplitudenfaktor in (49) als Funktion von δ ein Maximum besitzt. Die Bedingung dafür lautet für die Stelle $x = 0$

$$(51) \qquad \frac{\partial J}{\partial \delta} = \frac{\frac{\mu d \delta}{2} \cos \frac{\mu d \delta}{2} - \sin \frac{\mu d \delta}{2}}{\delta^2} = 0.$$

Gleichung (51) verschwindet für Wurzeln von

$$(52) \qquad z = \operatorname{tang} z.$$

Die ersten Wurzeln von (52) sind

$$(53) \qquad \left\{ \begin{array}{l} 4{,}4934 = 1{,}4302\,\pi; \\ 7{,}7253 = 2{,}4590\,\pi; \end{array} \right. \qquad 10{,}9041 = 3{,}4708\,\pi.$$

Wir erhalten also aus (51)

$$(54) \qquad p_\nu = 2{,}8604; \quad 4{,}9180; \quad 6{,}9416 \ldots$$

Ferner seien die Verhältnisse für kreisförmige Objekte, ebenfalls unter Annahme verschwindender Spalte, erwähnt.

Unter Berücksichtigung von (25) erhält man für (48)

$$(55) \qquad J = \left\{ \int_{-d/2}^{+d/2} \left(\left(\frac{d}{2} \right)^2 - x_0^2 \right)^{n + 1/2} \cos \mu \delta (x - x_0)\, d x_0 \right\}^2.$$

Für $n = -\frac{1}{2}$ geht aus (55) der eben behandelte Fall des linearen Objektes hervor. Wir beschränken uns auf die Mitte der Achse des Beugungsscheibchens und setzen in (55) $x = 0$. Durch Einführung der dimensionslosen Integrationsvariablen $w = \frac{2x_0}{d}$ und Berücksichtigung der Beziehung (37) erhält man aus (55)

$$(56)\quad \left\{\begin{aligned} J &= C\left\{\int_{-1}^{+1}(1-w^2)^{n+1/2}\cos\frac{\pi}{2}p\,w\cdot d\,w\right\}^2 \\ &= C'\left\{\frac{J_{n+1}\left(\frac{\pi}{2}p\right)}{\left(\frac{\pi}{2}p\right)^{n+1}}\right\}^2, \end{aligned}\right.$$

wobei wie vorher abkürzend $p = \frac{\mu\,d\,\delta}{u}$ gesetzt ist. Vollständige Auslöschung in der Mitte des Beugungsscheibchens tritt ein, wenn $J = 0$, d. h.

$$(57)\qquad J_{n+1}\left(\frac{\pi}{2}p\right) = 0\,,\quad \text{also}\quad p_\nu = \frac{2\,m_\nu^{n+1}}{\pi}\quad \text{ist,}$$

wobei m_ν^{n+1} die ν-te Wurzel der Besselschen Funktion $n + 1$-ter Ordnung bedeutet. Die Intensität besitzt an der Stelle $x = 0$ ein Maximum, wenn die Bedingung

$$(58)\qquad \frac{dJ}{dp} = 0\quad \text{oder nach (56)}\quad \frac{d}{dp}\left\{\frac{J_{n+1}\left(\frac{\pi}{2}p\right)}{\left(\frac{\pi}{2}p\right)^{n+1}}\right\}^2 = 0$$

erfüllt ist. Nach der Theorie der Besselschen Funktionen[1]) gilt aber

$$(59)\qquad \frac{d}{dx}\left(\frac{J_{n+1}(x)}{x^{n+1}}\right) = \frac{J_{n+2}(x)}{x^{n+1}}.$$

Somit ergibt sich für das Auftreten maximaler Helligkeit an der Stelle $x = 0$ die Beziehung

$$(60)\qquad J_{n+2}\left(\frac{\pi}{2}p\right) = 0\,,\quad \text{also}\quad p_\nu = \frac{2\,m_\nu^{n+2}}{\pi}.$$

Der Wert des Parameters n, der dem Ausstrahlungsgesetz des Objektes Rechnung trägt, läßt sich möglicherweise auf Grund der Beugungstheorie an kleinen Kugeln approximativ bestimmen.

---

[1]) G. N. Watson, a. a. O.

Nunmehr werde der Einfluß einer endlichen Spaltbreite auf die beiden eben beschriebenen Effekte der Intensitätsverteilung untersucht. Unter Annahme eines linearen Objektes von der Breite d wird der zu diskutierende Ausdruck für die Intensitätsverteilung auf der Durchschnittsachse des Beugungsscheibchens nach (47) bis auf einen unwesentlichen Faktor

$$J = \left\{ \int\limits_{-d/2}^{+d/2} \frac{\sin \mu a (x - x_0)}{\mu a (x - x_0)} \cos \mu \delta (x - x_0) \, d x_0 \right\}^2 . \tag{61}$$

Mit Einführung der Abkürzungen

$$\mu a x = \xi; \quad \mu a d = \eta; \quad \mu a (x - x_0) = \zeta; \quad \frac{\delta}{a} = \beta \tag{62}$$

stellt sich (61) dar durch

$$J = \left\{ f\left(\xi + \frac{\eta}{2}; \beta\right) - f\left(\xi - \frac{\eta}{2}; \beta\right) \right\}^2 , \tag{63}$$

wobei

$$f(z, \beta) = \int\limits_0^z \frac{\sin \zeta}{\zeta} \cos \beta \zeta \, d\zeta \tag{64}$$

gesetzt ist. Die hier auftretenden Funktionen (64) lassen sich auf den Integralsinus zurückführen und dadurch mit Hilfe der Tabellen für diesen berechnen.

Es ist allgemein

$$\left| \begin{aligned} \bar{f}(z; m, n) &= \int\limits_0^z \frac{\sin m \zeta}{\zeta} \cos n \zeta \, d\zeta \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \int\limits_0^z \frac{\sin (m + n) \zeta}{\zeta} d\zeta + \int\limits_0^z \frac{\sin (m - n) \zeta}{\zeta} d\zeta \right\} \\ &= \frac{1}{2} \{ \mathrm{Si}[(m + n) z] + \mathrm{Si}[(m - n) z] \} . \end{aligned} \right. \tag{65}$$

Daraus folgt speziell für (64)

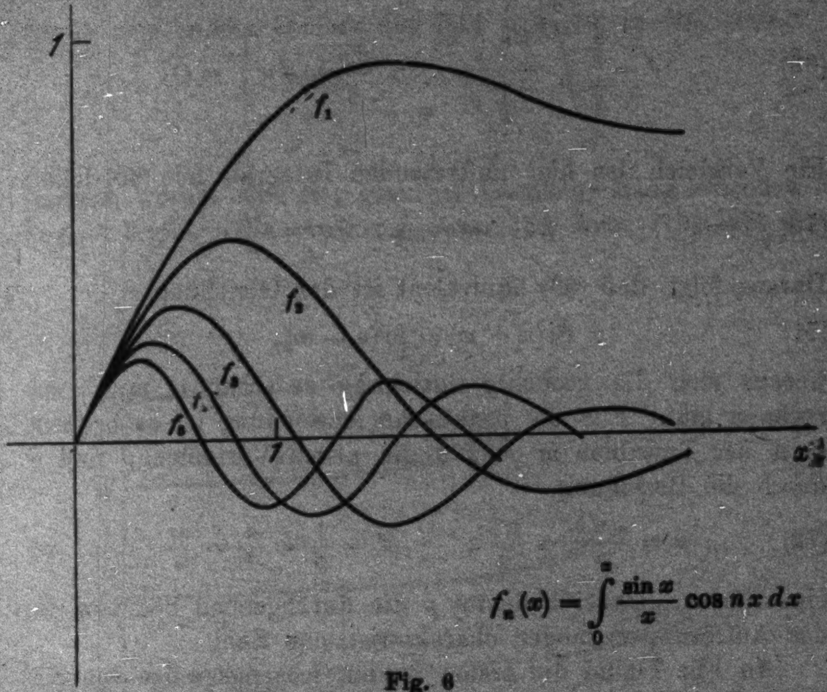
$$f(+z, \beta) = \frac{1}{2} \{ \mathrm{Si}[(\beta + 1) z] - \mathrm{Si}[(\beta - 1) z] \} . \tag{66}$$

Außerdem gilt

$$f(-z, \beta) = -f(z, \beta) . \tag{67}$$

Für die Werte $\beta = 1; 2; 3; 4; 5$ wurden die Funktionen (64) im Intervall $0 < z < \pi$ berechnet und in Fig. 6 aufgezeichnet.

Die dazu verwendeten Tafeln von **Jahnke** und **Emde** sind leider für diesen Zweck viel zu wenig dicht ausgewertet. Die dort nicht tabellierten Werte wurden durch graphische Interpolation ermittelt.



$$f_n(x) = \int_0^\pi \frac{\sin x}{x} \cos n x \, d x$$

Fig. 6

Die Lagen der Extremwerte der Intensität auf dem Beugungsscheibchen ergeben sich nach (63), (64) aus der Beziehung

$$\frac{\sin\left(\xi + \frac{\eta}{2}\right)}{\xi + \frac{\eta}{2}} - \frac{\sin\left(\xi - \frac{\eta}{2}\right)}{\xi - \frac{\eta}{2}} = 0. \tag{68}$$

Insbesondere besitzt die Intensitätsverteilung an der Stelle $\xi = 0$ dauernd einen Extremwert, da für diese Stelle (68) identisch erfüllt ist. $\xi = 0$ ist nach (62) gleichbedeutend mit $x = 0$.

Es werden nun die Beziehungen zwischen Objektgröße und Spaltabstand für die beiden Fälle verschwindender und maximaler Intensität ermittelt. Um zunächst die Beziehung zwischen d und δ, die bei dem Verschwinden der Intensität in der Mitte des Beugungsscheibchens besteht, abzuleiten, gehen wir von (61) bzw. (63) aus, setzen darin $x = 0$ bzw. $\xi = 0$ und fragen nach den Wurzeln dieses Ausdruckes. Wir erhalten nach (63) mittels der Substitution $w = \frac{2x}{d}$

$$J = \left\{ \int\limits_{-1}^{+1} \frac{\sin \frac{\eta}{2} w}{\frac{\eta}{2} w} \cos \frac{\beta \eta}{2} w \, d w \right\}^2 = 0. \tag{69}$$

Ein Vergleich des hier auftretenden Integrals mit (65) liefert

$$z = 1; \quad m = \frac{\eta}{2}; \quad n = \frac{\beta \eta}{2}. \tag{70}$$

Daraus folgt, daß (69) äquivalent ist der Gleichung

$$\mathrm{Si}(n + m) = \mathrm{Si}(n - m), \tag{71}$$

woraus sich die gesuchte Beziehung zwischen m und n berechnen läßt. Für die praktische Anwendung ist es bequem, statt der Variablen m und n die neuen Variablen p und β' durch die Beziehung

$$p = \frac{\mu d \delta}{\pi} = \frac{2n}{\pi}; \qquad \beta' = \frac{1}{\beta} = \frac{a}{\delta} = \frac{m}{n} \tag{72}$$

einzuführen. Dabei bedeutet p die durchgehend benutzte, für das Auflösungsvermögen charakteristische Zahl.

In Fig. 7 sind die ersten beiden Lösungszweige von (71) in die Variablen β' und p umgerechnet unter der Bezeichnung a und b aufgetragen. Für $\beta' = 0$, d. h. für verschwindende Spaltbreite, münden diese Zweige in die unter (50) angegebenen Werte.

Um andererseits die Beziehung, die zwischen der Objektgröße und dem Spaltabstand bei dem Auftreten maximaler Helligkeit in der Mitte des Beugungsscheibchens besteht, zu ermitteln, hat man, falls man von der Form (69) der Intensitätsverteilung unter Verwendung der Abkürzung (70) ausgeht, zu bilden:

$$\frac{d}{d\beta} \left\{ \int\limits_{-1}^{+1} \frac{\sin \frac{\eta}{2} w}{\frac{\eta}{2} w} \cos \frac{\beta \eta}{2} w \, d w \right\}^2 = 0. \tag{73}$$

Durch Ausführung der Differentiation und Auswertung des Integrals ergibt sich

$$\frac{\sin\frac{\eta}{2}(1+\beta)}{\frac{\eta}{2}(1+\beta)} - \frac{\sin\frac{\eta}{2}(1-\beta)}{\frac{\eta}{2}(1-\beta)} = 0\,. \tag{74}$$

Durch eine leichte Umformung läßt sich (74) in die Gestalt

$$\frac{\operatorname{tang}\frac{\beta\eta}{2}}{\frac{\beta\eta}{2}} = \frac{\operatorname{tang}\frac{\eta}{2}}{\frac{\eta}{2}} \tag{75}$$

bringen, woraus sich der gesuchte Zusammenhang zwischen d und δ ergibt. Die Auflösung von (74) bzw. (75) läßt sich graphisch bewerkstelligen. Die beiden ersten Lösungszweige von (74) wurden ermittelt und nach (72) auf die Variablen β' und p umgerechnet, in Fig. 7 unter c und d aufgetragen.

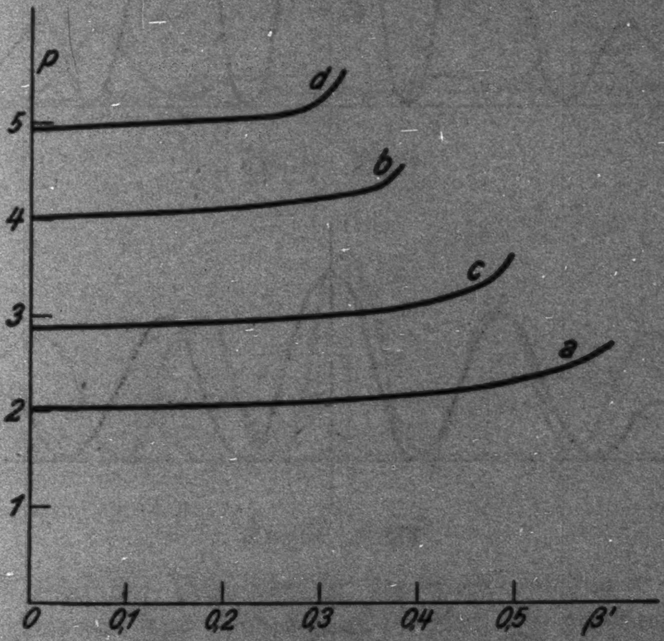


Fig. 7

Der vollständige Verlauf der Intensität auf der Durchschnittsachse des Beugungsscheibchens in Abhängigkeit von der Objektgröße wurde aus Gleich. (68) im Fall $\beta = 8$ für die speziellen Werte $\eta = 1{,}0$; 1,6; 1,8; 2,0; 2,2; 3,0 berechnet und in Figg. 8 bis 13 dargestellt. Nach Fig. 7 liegt für dieses

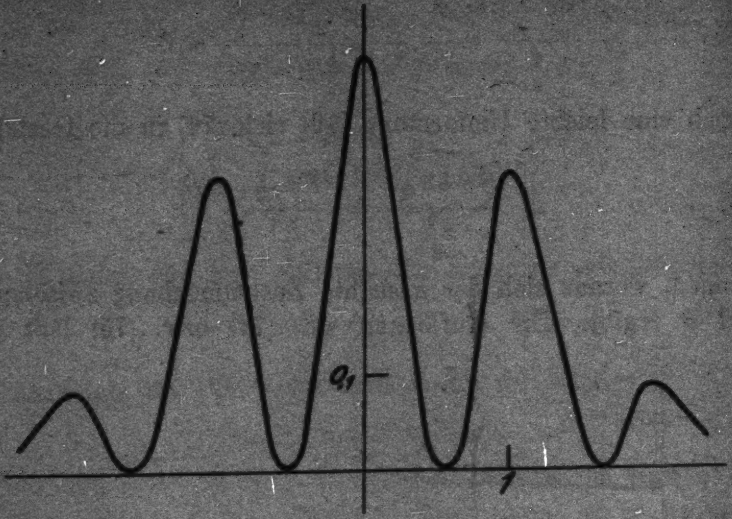


Fig. 8. $\eta = 1{,}0$

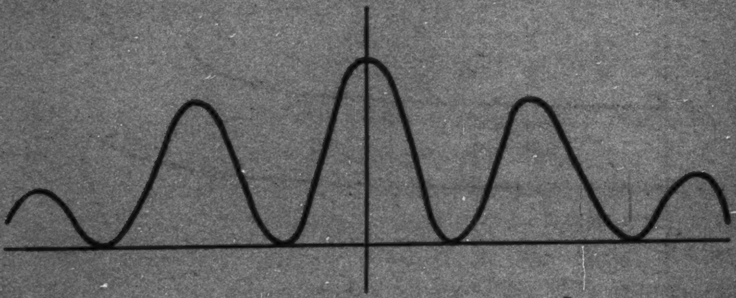


Fig. 9. $\eta = 1{,}6$

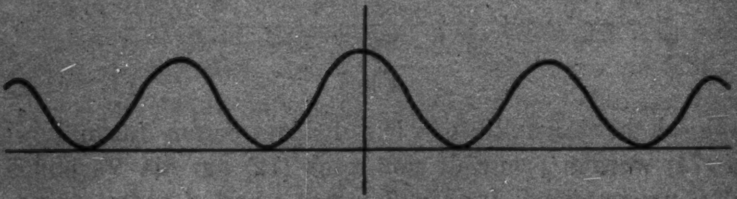


Fig. 10. $\eta = 1{,}8$

Beispiel nahe bei $\eta = 2{,}2$ eine Nullstelle der Intensität in der Mitte des Beugungsscheibchens. Insbesondere findet für solche Werte keine vollständige Auslöschung der Gesamthelligkeit auf dem Beugungsscheibchen statt, wie dies bei verschwindender Spaltbreite der Fall war, wohl aber wird die Helligkeit sehr gering.

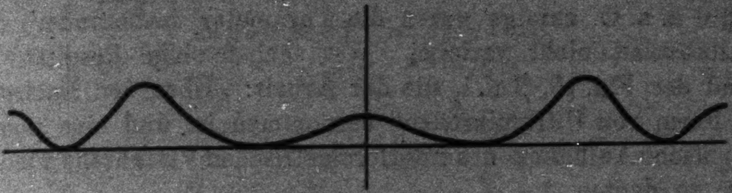


Fig. 11. $\eta = 2{,}0$

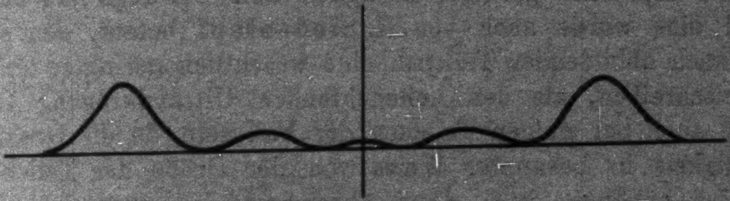


Fig. 12. $\eta = 2{,}2$

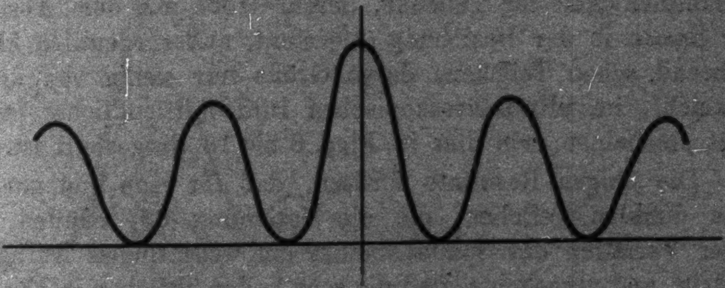


Fig. 13. $\eta = 3{,}0$

Der Verlauf der Intensität an der Stelle $x = \xi = 0$ in Abhängigkeit von dem Spaltabstand ist nach (63) gegeben durch

$$J = \left\{2 f\left(\frac{\eta}{2}\,;\,\beta\right)\right\}^2.$$

Für die Werte $\beta = 1, 2, 3, 4, 5$ ist dieser Verlauf in Fig. 14 dargestellt.

Die Bemerkungen über den Intensitätsverlauf auf dem Beugungsscheibchen in Abhängigkeit von dem Spaltabstand stimmen mit den Angaben über die Vorversuche von H. Siedentopf[1]) nicht überein. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß nach einem anderen Effekt gesucht wurde, nach einem Verschwinden der Interferenzstreifen auf dem Beugungsscheibchen, wie er im Falle von Selbstleuchtern auftritt. Einer Bemerkung in § 6 a. a. O. zufolge waren die Parameter, insbesondere der Spaltabstand nicht variabel. Wir suchen obige Resultate an Hand der Fig. 15, Taf. I, die der Arbeit: „Über den Nachweis der Form von Ultramikronen“ entnommen ist und eine photographische Aufnahme des interferometrischen Verfahrens wiedergibt, zu deuten.

Es treten darin Teilchen mit extremer Helligkeit und solche mit sehr geringer Helligkeit auf. Es liegt nun nahe, und dies wurde auch von H. Siedentopf betont, den sich schwach abbildenden Teilchen eine wesentlich geringere Größe zuzuschreiben, als den helleuchtenden Ultramikronen. Dies mag auch bei einigen Teilchen der Fall sein, da die Gesamthelligkeit in bekannter Weise von der Größe des Teilchenradius abhängig ist.[2]) Dem überlagert sich aber der eben besprochene Interferenzeffekt. Wegen des letzteren wird die Gesamthelligkeit für Teilchen, deren Größe mit dem Abstand der Spalte in der Beziehung (69) steht, außerordentlich klein, während schon Teilchen, deren Größe nur wenig von dieser abweicht, im ultramikroskopischen Bild mit endlicher Intensität erscheinen, wie dies in Figg. 8 bis 13 dargestellt ist.

Die obigen Resultate fordern, daß für jene und nur für jene dunklen Teilchen, die die Beziehung (69) erfüllen, bei einer Variation des Spaltabstandes ein wesentliches Aufhellen eintritt und umgekehrt, daß die sehr hellen Teilchen in Fig. 15, soweit sie die Bedingung (73) erfüllen, in ihrer Helligkeit abgeschwächt werden. Ob dies in dem Maße, wie es die Intensitätsfunktion (63) fordert, der Fall ist, kann nur ein Versuch in dieser Richtung zeigen.

Der Vollständigkeit wegen seien die Verhältnisse auch für rechteckige und kreisförmige Blenden kurz abgeleitet, die schon R. Gans[3]) angibt.

---

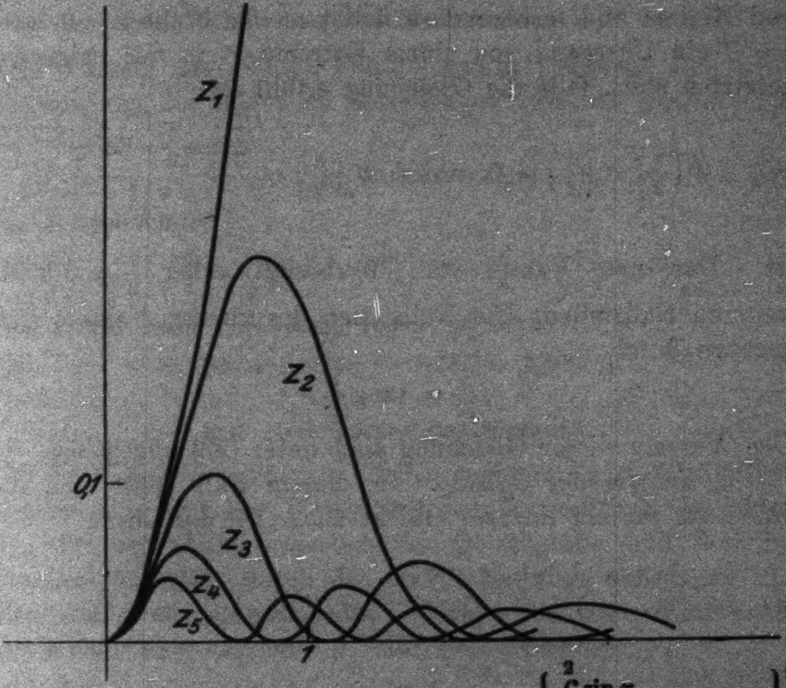
[1]) H. Siedentopf, Zsigmondy-Festschrift a. a. O.

[2]) G. Mie, Ann. d. Phys. 25. S. 377—445. 1908.

[3]) R. Gans, Ann. d. Phys. 76. S. 1. 1925.

b) *Rechteckiger Spalt.* Nach (11) ist für die Intensitätsverteilung auf dem Beugungsscheibchen eines linearen Objektes von der Größe d, l zu setzen:

$$(76)\quad J = \left[\int_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \frac{\sin \mu\, a\,(x - x_0)}{\mu\, a\,(x - x_0)} \cdot \frac{\sin \mu\, b\,(y - y_0)}{\mu\, b\,(y - y_0)}\, d\,x_0\, d\,y_0\right]^2.$$



$$Z_n = \left\{\int_0^2 \frac{\sin x}{x} \cos n x\, d x\right\}^2$$

Fig. 14

Unter Beschränkung auf die Querachse des Beugungsscheibchens wird aus (76) bis auf eine unwesentliche Konstante

$$(77)\qquad J = \left[\int_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} \frac{\sin \mu\, a\,(x - x_0)}{\mu\, a\,(x - x_0)}\, d\,x_0\right]^2.$$

Durch Einführung von

$$\mu\, a\,(x - x_0) = \zeta; \quad \mu\, a\, x = \xi; \quad \mu\, a\, d = \eta$$

stellt sich (77) dar durch

$$J = \left[\Phi\left(\xi + \frac{\eta}{2}\right) - \Phi\left(\xi - \frac{\eta}{2}\right)\right]^2, \tag{78}$$

wobei

$$\Phi(z) = \int_0^z \frac{\sin\zeta}{\zeta}\, d\zeta = \mathrm{Si}(z) \tag{79}$$

bedeutet. Die Intensitätsverteilung besitzt nach (77) Maxima und Minima und insbesondere findet an der Stelle $\xi = 0$, also $x = 0$ ein Übergang von einem Extremwert in den entgegengesetzten statt, falls die Gleichung erfüllt ist:

$$\Phi\left(\frac{\eta}{2}\right)\Phi'\left(\frac{\eta}{2}\right) = 0, \text{ wobei } \Phi'\left(\frac{\eta}{2}\right) = \frac{\frac{\eta}{2}\cos\frac{\eta}{2} - \sin\frac{\eta}{2}}{\left(\frac{\eta}{2}\right)^2} \tag{80}$$

ist. Der erste Faktor von (80) besitzt außer $\frac{\eta}{2} = 0$ keine weiteren Nullstellen. Die Nullstellen des zweiten Faktors sind gegeben durch

$$\frac{\eta}{2} = \operatorname{tang}\frac{\eta}{2}.$$

Die Wurzeln dieser Gleichung sind unter (53) angegeben.

c) *Kreisförmige Öffnung.* In diesem Fall stellt sich die Intensität für ein lineares Objekt nach (14) dar durch

$$J = \left[\int_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} \frac{J_1\left(2\mu s(x - x_0)\right)}{2\mu s(x - x_0)}\, dx_0\right]^2. \tag{81}$$

Durch die Substitution

$$2s\mu(x - x_0) = \zeta; \quad 2\mu s x = \xi; \quad 2\mu s d = \eta$$

geht (81) über in

$$J = \left[\Psi\left(\xi + \frac{\eta}{2}\right) - \Psi\left(\xi - \frac{\eta}{2}\right)\right]^2, \tag{82}$$

wobei gesetzt ist

$$\Psi = \int_0^z \frac{J_1(\zeta)}{\zeta}\, d\zeta. \tag{83}$$

Diese Funktion ist im Intervall von 1 bis 15 von R. Gans berechnet. Die Intensitätsverteilung (82) besitzt Maxima und

Minima, die an der Stelle $\xi = 0$ umschlagen für Werte, die Wurzeln von

$$(84)\quad \left\{\begin{aligned} &\Psi\left(\frac{\eta}{2}\right)\cdot\Psi'\left(\frac{\eta}{2}\right) = 0 \\ &\text{sind, wobei } \Psi'\left(\frac{\eta}{2}\right) = \frac{\frac{\eta}{2}J_1'\left(\frac{\eta}{2}\right) - J_1\left(\frac{\eta}{2}\right)}{\left(\frac{\eta}{2}\right)^2} \end{aligned}\right.$$

ist. Der erste Faktor von (84) besitzt nur die Wurzel $\frac{\eta}{2} = 0$. Die Wurzeln des zweiten Faktors von (84) ergeben sich unter Verwendung der folgenden Beziehungen zwischen Besselschen Funktionen

$$x J_1'(x) = -J_1(x) + x J_0(x) \quad \text{und} \quad x J_2(x) = 2 J_1(x) - x J_0(x)$$

als Wurzeln von

$$(85)\qquad \frac{\eta}{2}J_1'\left(\frac{\eta}{2}\right) - J_1\left(\frac{\eta}{2}\right) = -\frac{\eta}{2}J_2\left(\frac{\eta}{2}\right).$$

Die ersten beiden Wurzeln von $J_2(x)$ sind

$$(86)\qquad 5{,}135 = 1{,}634\,\pi;\quad 8{,}417 = 2{,}679\,\pi.$$

§ 6. Die Grenze der Methode

Der im Vorigen bei Selbstleuchtern und Nichtselbstleuchtern in gleicher Weise auftretende Ausdruck (82) liefert den Zusammenhang zwischen der Objektgröße und dem beobachtbaren Effekt durch den für die jeweilige Anordnung und Einstellung charakteristischen Wert p_ν. Durch Einführung der numerischen Apertur α_0 läßt sich schreiben:

$$(87)\qquad \frac{d\,\delta}{\lambda R} = \frac{2\alpha_0 d}{\lambda} = p_\nu.$$

Dabei entspricht α_0 der Apertur, die im Fall von zwei Spalten bei der von Michelson[1] angegebenen Spiegelmethode bis zu diesen reicht. (87) ist eine verallgemeinerte Formel für das Auflösungsvermögen, die bis auf den Wert p_ν mit dem bekannten Ausdruck für das Hellfeldgittergesetz des Auflösungsvermögens formal übereinstimmt, wenn auch Abbe niemals eine Öffnung angenommen hat, die über die technisch mögliche Öffnung des Objektivs hinausgeht.

---

[1] A. A. Michelson, Phil. Mag. 30. S. 1. 1890.

Das Meßverfahren besitzt eine Grenze, die nach (87) gegeben ist durch die Grenze der technischen Möglichkeit der Steigerung der Apertur des verwendeten optischen Instrumentes. Dabei ist es nicht erforderlich, daß sich die Aperatursteigerung auf das bei der Abbildung verwendete Objektiv selbst bezieht; vielmehr kann sie sich, wie Michelson[1]) zeigt, auf ein durch Spiegel erzeugtes, innerhalb weiter Grenzen beliebig erweiterbares Vorlagesystem beziehen.

Bei der astronomischen Anwendung ist die Steigerung der Apertur, abgesehen von den dabei auftretenden Schwierigkeiten technischer Natur innerhalb weiter Grenzen beliebig ausführbar. Bei der mikroskopischen Anwendung dagegen ist, wie O. v. Baeyer und U. Gerhardt[2]) zuerst bemerkt haben, eine beliebige Steigerung wegen der in dem Ausdruck für die Apertur auftretenden trigonometrischen Abhängigkeit von dem Öffnungswinkel nicht möglich.

Die Intensitätsverhältnisse im Bildraum sind insbesondere nach der Ableitung der für diese gültigen Formel (5) bis auf ihre Dimensionen gegeben durch die Verhältnisse im Objektraum, bzw. durch die diesen mit dem Bildraum verbindende Eintrittspupille. Eine Veränderung der Lateralvergrößerung in (5) durch irgendeine optische Vorrichtung im Bildraum, sei es durch Anbringung von Spiegeln in der von H. Siedentopf[3]) beschriebenen Weise, oder durch Anwendung eines mit variabler Vergrößerung ausgestatteten Zwischensystems hat lediglich eine leere Vergrößerung des Bildes zur Folge, da in (5) die Bildkoordinaten, bezogen auf den Bildraum mit denen im Objektraum nach (6) nur linear durch das Vergrößerungsverhältnis verknüpft sind. Daß daher die von H. Siedentopf[3]) beschriebene Spiegelmethode auf die Beugungsscheibchen des Objektes keinen anderen Einfluß hat, als den der leeren Vergrößerung, wurde zuerst von F. Goos[4]) bemerkt. Wesentlich ist für den positiven Ausfall des Effektes eine Beeinflussung des Objektraumes bzw. der Eintrittspupille.

---

[1]) A. A. Michelson, Phil. Mag. 30. a. a. O.

[2]) O. V. Baeyer u. U. Gerhardt, Ztschr. f. Phys. 35. S. 718. 1926.

[3]) H. Siedentopf, Zsigmondy-Festschrift a. a. O.

[4]) F. Goos, Phys. Ztschr. 27. S. 202. 1926.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß die Möglichkeit der Erweiterung des Auflösungsvermögens optischer Systeme für Selbstleuchter und Nichtselbstleuchter innerhalb gewisser Grenzen besteht. Sie beruht auf der Betrachtung der im Abbeschen Sinne unähnlichen Bilder von leuchtenden Objekten, durch deren Beeinflussung mittels Blenden. Die Ansätze von Michelson enthalten kein neues Prinzip, sie geben aber zu einer allgemeineren Fassung der Abbeschen Abbildungstheorie Anlaß.

Die von Michelson gegebenen Ansätze wurden beugungstheoretisch begründet und erweitert.

Die Michelsonsche Anordnung für das Fernrohr wurde auf das Mikroskop übertragen und die Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Objektgröße zur Erzielung eines beobachtbaren Effektes für rechteckige, kreisförmige und doppelspaltige Eintrittspupillen des abbildenden optischen Systems diskutiert.

In dem praktisch wichtigsten Fall der zwei Spalte sind die Intensitätsverhältnisse bei Selbstleuchtern und Nichtselbstleuchtern wesentlich voneinander verschieden. Bei Selbstleuchtern besitzt die Intensitätsverteilung im Bild keine Nullstellen, während dies bei Nichtselbstleuchtern der Fall ist.

Zum Schluß sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Sommerfeld für vielfache Förderung vorstehender Arbeit den herzlichsten Dank auszusprechen, ebenso Hrn. Prof. Siedentopf-Jena, der die Anregung zu dieser Arbeit durch eine Anfrage an Hrn. Prof. Sommerfeld gegeben und mich auch direkt beraten hat.

(Eingegangen 17. Juni 1927)

4. *Über die Polarisation des Kanalstrahllichtes II;*
von E. Rupp

Unsere Kenntnis der Polarisation des Lichtes von Wasserstoffkanalstrahlen zeigt bisher folgendes Bild bei Beobachtung senkrecht zum Strahl:

1. *Polarisation des stationären Umladeleuchtens.*

a) *Wasserstoff in Wasserstoff.* Die ersten Messungen von Stark und Lunelund[1]) ergaben Werte des Polarisationsverhältnisses $\frac{I_p}{I_s} = P$ (I_p Lichtvektor parallel zum Kanalstrahl, I_s senkrecht zum Kanalstrahl) von 1,20—1,38, im allgemeinen ansteigend mit wachsender Entladungsspannung (von 3200—3600 Volt) und abnehmend von H_α über H_β zu H_γ.

Döpel und v. Hirsch[2]) finden $P = 1{,}37 - 1{,}17$, im Gegensatz zu Stark und Lunelund abnehmend mit wachsender Entladungsspannung (von 3600—32000 Volt). Druck in der Entladungsröhre 0,05 mm Hg.

Das entsprechende Ergebnis erhielt auch A. Weigl.[3]) Bei ihm wird $P = 1{,}28 - 1{,}10$, fallend mit steigender Spannung, Druck $p = 0{,}03$ mm Hg, an spektral unzerlegtem Kanalstrahllicht. Das Polarisationsverhältnis ist auf dem ganzen Weg von der Kathode an bei stationärem Umladeleuchten unverändert ($P = 1{,}18$ bis zur Entfernung von 20 cm von der Kathode.)

Im Pinsel der Entladungsröhre findet Weigl $P = 1{,}15$ bis 1,18, schwach ansteigend mit der Entladungsspannung.

Für ein Wasserstoff–Stickstoffgemisch im Entladungsraum gegenüber Wasserstoff im Beobachtungsraum bekam Weigl den größten von ihm gemessenen Polarisationsgrad $P = 1{,}31$ bei einem Druck $p = 0{,}006$ mm Hg und einer Entladungsspannung entsprechend 7,5 mm Funkenstrecke.

---

[1]) J. Stark u. H. Lunelund, Ann. d. Phys. **46**. S. 68. 1915.

[2]) R. Döpel u. R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. **82**. S. 16. 1927.

[3]) A. Weigl, Ann. d. Phys. **82**. S. 1. 1927.

Bereits **Stark** und **Lunelund** machten wahrscheinlich, daß die Polarisation nur dem Licht zukommt, das von den bewegten Atomen emittiert wird. Die Untersuchungen von **Döpel** und **v. Hirsch**, und besonders die von **Weigl** bestätigen diese Annahme: Mit Verstärkung der ruhenden Intensität, wie sie bei größerer Strahlgeschwindigkeit nach den Messungen von **L. Vegard** stets auftritt, nimmt die Polarisation ab.

b) *Wasserstoff in Stickstoff.* **Döpel** und **v. Hirsch** finden $P = 1{,}18$, Entladungsspannung 28000 Volt; $P = 1{,}24$, Entladungsspannung 5500 Volt, $p = 0{,}035$ mm Hg. **Weigl** gibt kleinere Werte an, $P = 1{,}12 - 1{,}05$; Entladungsspannung steigend von 2—10 mm Funkenstrecke.

c) *Wasserstoff in Sauerstoff.* Nach **Döpel** und **v. Hirsch** $P = 1{,}16$ unabhängig vom Druck und von der Entladungsspannung. Nach **Weigl** $P = 1{,}21 - 1{,}02$ abnehmend mit steigender Spannung, $p = 0{,}02$ mm Hg.

d) *Wasserstoff in Luft.* Nach **Döpel** und **v. Hirsch** $p = 1{,}12$ unabhängig vom Druck, Entladungsspannung 30000 Volt. Dieses Polarisationsverhältnis wäre geringer, als es der Mischung von Stickstoff und Sauerstoff in Luft entspräche, denn für Stickstoff wird $P = 1{,}18$ und für Sauerstoff $P = 1{,}16$ für entsprechende Verhältnisse angegeben.

e) *Wasserstoff in Kohlensäure.* Nach **Weigl** ist das Leuchten unpolarisiert.

Die Messungen im Umladeleuchten bei verschiedenem Gaszusatz lassen also, so deutlich sie auch in den einzelnen Werten voneinander abweichen, eine depolarisierende Wirkung des Zusatzgases zutage treten, die in der Reihenfolge H_2[1]—N_2—O_2—CO_2 zunimmt.

2. *Polarisation des abklingenden Leuchtens*, d. h. des Leuchtens, das sich im Beobachtungsraum bei Drucken unter 0,001 mm Hg einstellt, wenn das Vakuum dieses Raums von dem des Entladungsraums durch eine plötzliche Druckstufe getrennt ist. Der Verfasser[2]) findet für das Leuchten unmittelbar am

---

[1] Das Wasserstoffmolekül wird sich in seiner depolarisierenden Wirkung zweifellos vom Wasserstoffatom unterscheiden.

[2] **E. Rupp**, Ann. d. Phys. 81. S. 615. 1926; Phys. Ztschr. 27. S. 796. 1926.

Kanalende $P = 1{,}32$—$1{,}50$ ansteigend mit der Strahlgeschwindigkeit von $3 \cdot 10^7$ auf $6 \cdot 10^7$ cm/sec. Döpel und v. Hirsch[1]) hingegen geben an: $P = 1{,}05$ in der Entfernung 5 mm vom Kanalende und $P = 1{,}17$ in der Entfernung 20 mm. Sie schließen, daß das Abklingleuchten von Wasserstoffkanalstrahlen unpolarisiert und daß die gefundene Polarisation in der größeren Entfernung auf Neuanregung im Beobachtungsraum zurückzuführen sei. Schließlich liegt noch eine kurze Mitteilung von K. L. Hertel[2]) vor, der an spektral unzerlegtem Leuchten von Wasserstoffkanalstrahlen unmittelbar am Kanalende ein Polarisationsverhältnis $P = 1{,}2$ findet, das aber mit wachsender Entfernung vom Kanalende stärker abnimmt als die Gesamtintensität des abklingenden Kanalstrahls. Diese Ergebnisse von Hertel scheinen zwischen denen des Verfassers und denen von Döpel und v. Hirsch zu vermitteln.

Bei allen Messungen, mit Ausnahme denjenigen des Verfassers, war das erdmagnetische Feld nicht kompensiert. Der Einfluß eines schwachen Magnetfeldes auf die Polarisation ist noch nicht aufgeklärt.

3. Die verschiedentlichen Abweichungen in den Absolutwerten der Polarisation scheinen darauf hinzuweisen, daß in den bisherigen Untersuchungen die Bedingungen, unter denen die Polarisation zustande kommt, noch nicht restlos erkannt werden konnten. Diese Bedingnngen näher kennenzulernen, wurde die vorliegende Untersuchung unternommen.

Es soll dabei von vornherein scharf unterschieden werden zwischen den *Bedingungen der Entstehung der Polarisation* und den mehr oder weniger *depolarisierenden Einflüssen der „Umwelt"*. Es wird angenommen, daß die Polarisation der Wasserstoffkanalstrahlen bei der Anregung des Atoms und auch während der Emission des Strahlungsfeldes dadurch entsteht, daß der Strahl parallel fliegender Atome mit unbewegten Atomen oder Molekülen zusammenstößt[3]) und dabei polarisiertes Leuchten eintritt nach ähnlichen Gesetzen wie bei der Anregung polarisierten Leuchtens durch einen parallelen Elektronenstrahl. Diese Polarisation steht vielleicht in ähnlicher Beziehung zum Starkeffekt wie die Polarisation der Resonanzfluoreszenz in schwachen Magnetfeldern zum Zeemaneffekt steht. Die elektrischen Felder der ruhenden Atome, durch die das leuchtende bewegte Atom hindurchfliegt, bewirken das Erststadium einer Aufspaltung einer Spektrallinie, eben die Polarisation dieser Linie.

---

[1]) R. Döpel u. R. v. Hirsch, a. a. O., S. 22.

[2]) K. L. Hertel, Proc. Nat. Acad. of Sc. 12. S. 440. 1926.

[3]) Der Fall der Anregung durch Elektronen hat ganz geringe Wahrscheinlichkeit. Vgl. H. Bärwald, Ann. d. Phys. 70. S. 255. 1923.

Es kann gezeigt werden, daß für die Polarisation zweierlei Arten von Stößen zu unterscheiden sind, die *anregenden Stöße*, die gleichzeitig die Anregungsenergie an das Atom abgeben, und die *polarisierenden Stöße*: Atomvorbeigänge in größeren Abständen am bewegten Atom, bei denen nur eine polarisierende Wirkung auf das schon angeregte Atom ausgeübt wird.

Je nach den Einflüssen der „Umwelt“ kann sich die Polarisation verschieden gut ausbilden. Unter Umwelteinflüssen sind dabei in erster Linie Einflüsse von Zusatzgasen zu verstehen, dann äußere elektrische und magnetische Felder und die geometrischen Verhältnisse der Versuchsröhre. Die gewonnenen Ergebnisse stehen in bemerkenswertem Zusammenhang mit der depolarisierenden Wirkung der „Umwelt“ bei der Resonanzfluoreszenz.

4. Die Untersuchung zerfällt in zwei Teile: die Polarisation des *ab*klingenden Kanalstrahls und die Polarisation des *an*klingenden Kanalstrahls. Im ersten Teil werden die Unterschiede in den Ergebnissen des Verfassers gegenüber denen von Döpel und v. Hirsch aufzuklären gesucht, in dem ähnlich wie bei Hertel einesteils die Gesamtintensität des abklingenden Kanalstrahls $I_p + I_s$ und das zugehörige Polarisationsverhältnis I_p/I_s als Funktion der Entfernung vom Kanalende gemessen wird. Dabei kann das bemerkenswerte Ergebnis gefolgert werden, daß Polarisation nur so lange vorhanden ist, als die Felder ruhender Atome das leuchtende Atom beeinflussen. Verschwindet der Zwang des äußeren Feldes, so verschwindet auch die Polarisation.

Der zweite Teil sucht definierte Anregungsbedingungen einerseits und definierte Depolarisationsbedingungen andererseits zu verwirklichen, indem der erst vollends abgeklungene Kanalstrahl durch einen zweiten engen Spalt in den Beobachtungsraum mit variablem Druck eines Zusatzgases eintritt und dabei in seinem Leuchten wieder anklingt. Wieder werden Gesamtintensität $I_p + I_s$ und Polarisation I_p/I_s als Funktion des Anregungsweges gemessen. Der depolarisierende Einfluß der Zusatzgase wird in folgender, in Erscheinungen der Resonanzfluoreszenz wiederkehrenden Reihenfolge abnehmend gefunden: $A - H_2 - N_2 - O_2 - CO_2$.

A. Polarisation des abklingenden Kanalstrahllichtes[1]

a) Es wurde das Leuchten des abklingenden Kanalstrahls von Lithiumanodenstrahlen, denen Wasserstoff als Füllgas zugegeben war, mit der früheren Anordnung[2], spektral zerlegt, nach Durchgang durch einen Kalkspat aufgenommen. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den früheren Aufnahmen an Lithium[3]; nur wurde jetzt der abklingende Kanalstrahl in etwa natürlicher Größe auf den Spalt des Steinheilschen 3-Prismenspektrographen abgebildet. Die Bauart des Kanals der Röhre ist aus Fig. 1 zu ersehen, wenn man den Spalt II wegdenkt. Am Schliff wirkt eine große Gaedesche Stahlpumpe. Das Vakuum im Beobachtungsraum war 0,001 mm Hg. Joddämpfe wurden durch Kühlung mit flüssiger Luft weggenommen. Die Photometrierung geschah in der früher beschriebenen Weise, als Photometer diente ein thermoelektrisches Photometer des hiesigen Instituts und ein Hart-

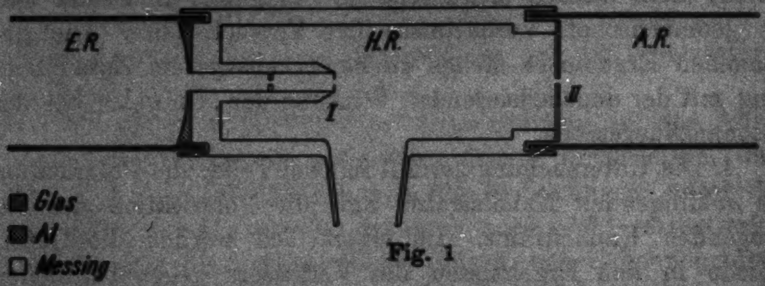


Fig. 1

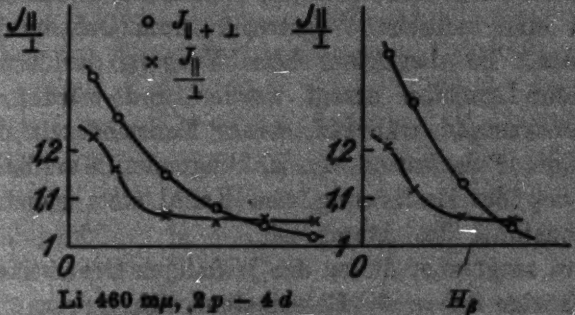
---

[1] Dieser Abschnitt sowie ein Effekt positiver Ionen auf die Polarisation des Kanalstrahls, der noch weiter untersucht wird, wurde bereits auf der Frühjahrstagung (5. II. 27) des Gauvereins Niedersachsen der D. Phys. Ges. vorgetragen.

[2] a. a. O. S. 616.

[3] Die Aufnahmen wurden noch im Radiologischen Institut Heidelberg gemacht, aber erst jetzt ausphotometriert.

mannsches Mikrophotometer der hiesigen Sternwarte. Die mitgedruckten Intensitätsmarken gestatten genaue Photometrierung der Li-Linie 460 mμ ($2p - 4d$) und der Linie H_β. Infolge eingedrungenen Hg-Dampfes, der die Linie 435 mμ auf der Platte erscheinen läßt, konnte die Linie H_γ zur Photometrierung nicht benutzt werden. Die Ergebnisse sind in der Fig. 2 wiedergegeben.



Abklingen 4000 Volt

Fig. 2

Es sind die Werte der Gesamtintensität $I_p + I_s$, diese in willkürlichen Einheiten und das Polarisationsverhältnis I_p/I_s aufgetragen als Funktion der Kanalentfernung. Mit 0 ist das Kanalende bezeichnet. Da die Bildvergrößerung nicht besonders bestimmt wurde, gibt die Abszisse der Kurve willkürliche Einheiten der Entfernung von 0, die natürlich untereinander verglichen werden können. Die Kurven der Gesamtintensität lassen erkennen, daß in beiden Fällen Abklingleuchten vorliegt. Beide Kurven lassen sich durch eine einfache e-Funktion darstellen, mit Ausnahme des kanalnächsten Punktes, der etwas zu tief zu liegen kommt, ein Verhalten, wie es W. Wien öfters gefunden hat. Definiert man Abklingleuchten als Abfall der Lichtintensität des Kanalstrahls im hochevakuierten Beobachtungsraum nach einer e-Funktion, so liegt offenbar für beide Linien Abklingleuchten vor für alle folgenden Meßpunkte, während man für den ersten Punkt sich einigen muß, ob man ihn noch zur Abklingkurve zählen will, wie es z. B. der Theorie von G. Mie entspräche. Tatsächlich läßt man aber bei der Bestimmung der Abklingkonstanten die kanalnahen Punkte weg, da man nur so den Exponenten der

e-Funktion genau erhalten kann. Daß Abklingleuchten vorliegt, zeigt auch der viel langsamere Intensitätsabfall der Li-Linie gegenüber dem von H_β entsprechend der kleineren Abklingungskonstanten des Li gegenüber den Balmerlinien.

b) Wie Interferenzuntersuchungen an abklingenden Kanalstrahlen gezeigt haben[1], ist die Emission des Strahlungsfeldes des Atoms ein endlicher Prozeß, der für das einzelne Atom eine Zeit von 10^{-8} sec beträgt. Während dieser Zeit fliegt das Atom eine endliche Wegstrecke, vom Ort der Erregung an gemessen. Ist das Atom beim Vorgang der Erregung zu polarisiertem Leuchten erregt worden und würde es diesen Polarisationszustand während seiner Emissionszeit mittragen, so müßte die Polarisation des abklingenden Kanalstrahls unabhängig von der Entfernung vom Kanal stets gleich und ein Spektralkonstante des Atoms sein.

c) Nun zeigt aber die zu den jeweiligen Gesamtintensitäten $I_p + I_s$ gehörige Kurve des Polarisationsverhältnisses I_p/I_s, daß das Polarisationsverhältnis nur unmittelbar am Kanalende erheblich ist, aber dann mit wachsender Entfernung stark sinkt und zwar schneller sinkt als die Gesamtintensität.

So beträgt für Li 460 mμ P nahe am Kanal 1,24 und sinkt auf 1,05. Ebenso ist für H_α P nahe am Spalt 1,21 und sinkt ebenso bis 1,05. Dieser letztere Wert deckt sich mit dem von Döpel und v. Hirsch erhaltenen, während der Wert am Spaltende dem vom Verfasser früher erhaltenen nahekommt. Daß er kleiner bleibt als die früheren Werte liegt wohl an den anderen Anregungs- und Depolarisationsbedingungen, die bei gleichzeitigem Vorhandensein von Li-, Jod- und Hg-Atomen im Strahle der hier benutzten Anodenstrahlen jedenfalls den Polarisationsgrad herabdrücken (vgl. Abschnitt B).

Der größte Wert des Polarisationsverhältnisses in der Nähe am Kanalende und dessen Abnahme mit wachsender Entfernung vom Kanal zeigt offensichtlich, daß die noch im Abklingleuchten vorhandene Polarisation durch Störung der Leuchtatome durch ruhende Atome verursacht wird. Diese Störungen sind unmittelbar am Ort des Druckgefälles am größten und nehmen mit wachsender Entfernung ab, in dem

---

[1] E. Rupp, Berliner Berichte XXV. 1. S. 341. 1926.

Maße, wie die Dichte der ruhenden Atome abnimmt. Diese Störungen beeinflussen den Verlauf der Gesamtintensität des abklingenden Kanalstrahls nicht merklich.[1]) Sie sind also anderer Art als die energieübertragenden Stöße der bewegten Atome mit ruhenden Atomen, bei denen ja entweder Lichtemission angeregt oder Bewegungsenergie übertragen wird, und die daher auch den Verlauf der Abklingungsfunktion ändern müssen. Man wird so dazu geführt, zu unterscheiden zwischen energieübertragenden Stößen und einer Art Stöße, bei denen die Kraftfelder der „stoßenden" Atome nur einen Zwangszustand auf die emittierenden Atome ausüben, der sich eben in der Polarisation des Kanalstrahllichtes äußert.

d) Die Polarisation des Kanalstrahllichtes kommt also dadurch zustande, daß das bewegte Atom während der Emission des Strahlungsfeldes in den Bereich der Kraftfelder ruhender Atome kommt (wohl Starkeffekt auf das bewegte Atom). Nun haben wir aber vorhin schon ausgeführt, daß der Strahlungsprozeß des Atoms während einer endlichen Wegstrecke vor sich geht. Auf dieser Wegstrecke ändert sich der Polarisationsgrad des leuchtenden Atoms in dem Maße, wie es solchen polarisierten Stößen ausgesetzt ist. Das Atom leuchtet also nur so lange polarisiert, als es unter der Einwirkung eines äußeren Feldes steht. Verschwindet der Zwang des Feldes, so verschwindet auch der Polarisationszustand.

e) Die polarisierenden Stöße an einer großen Anzahl Atome, wie wir sie stets beobachten, können nur dann einen nach außen in Erscheinung tretenden Polarisationsgrad ergeben, wenn sie gerichtet erfolgen. Die Stoßrichtung bestimmt die Lage des elektrischen Vektors aller gestoßenen lichtemittierenden Atome; die individuellen Eigenschaften der Atomfelder der Stoßatome bestimmen den absoluten Wert des Polarisationsgrades (Abschnitt B). Eine Einwirkung elektrischer Felder auf ein leuchtendes Atom kennen wir als Starkeffekt. In Analogie zur Polarisation der Resonanzstrahlung in schwachen Magnet-

---

[1]) Bei der Fluoreszenz von Farbstofflösungen ist ganz analog die Polarisation ein viel empfindlicheres Reagens auf „Störungen" als die Abklingzeit; mit wachsender Konzentration des Farbstoffs sinkt der Polarisationsgrad viel schneller ab als die Abklingzeit oder die Ausbeute. E. Gaviola, Ztschr. f. Phys. 42. S. 862. 1927.

COLLEGE LIBRARY

feldern, die sich als Zeemaneffekt dieser Magnetfelder haben deuten lassen, werden wir wohl auch die Polarisation der Kanalstrahlen durch polarisierende Stöße als Starkeffekt in elektrischen Atomfeldern aufzufassen haben, wobei die zeitlich nacheinander sich abspielenden Vorgänge räumlich auseinandergezogen sind.[1]) Da die Polarisation nur so lange vorhanden ist, als das polarisierende Feld wirkt, wird auch der Starkeffekt nur so lange vorhanden sein, als das Atom einem starken elektrischen Feld ausgesetzt ist. Und tatsächlich liegen Versuche vor, die diese Aussage bestätigen. M. Bloch[2]) fand für H-Kanalstrahlen, die aus einem elektrischen Feld auf sehr kurzer Wegstrecke durch ein Diaphragma hindurch in einen feldfreien Raum eintreten, daß der Starkeffekt nicht mitgeführt wird, und will daraus auf eine Lebensdauer des Leuchtatoms kleiner als 10^{-10} sec schließen. Dieses Ergebnis stände in Widerspruch zu den Interferenzversuchen an Kanalstrahlen mit der endlichen Leuchtzeit von 10^{-8} sec, wenn wir darauf nicht unser Ergebnis über Polarisation des Kanalstrahllichtes anwenden könnten: Die Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Feld ist eben nur so lange vorhanden, als dieses Feld einwirkt und verschwindet momentan mit diesem Feld, unabhängig von der (größeren) Lebensdauer des leuchtenden Zustands.

B. Polarisation des anklingenden Kanalstrahllichtes

Um das Leuchten des bereits abgeklungenen Kanalstrahls beim Eintritt in einen Raum höheren Druckes verfolgen zu können, wurde folgende Röhrenanordnung getroffen (Fig. 1): Die Atome im Strahl fliegen aus dem Erzeugungsraum ER durch eine lange Kanalbohrung von 7 cm Länge und 4 mm Querschnitt, die durch Zwischenblenden von 1 mm Öffnung unterteilt ist, der Erzeugungsraum ER ist durch den Spalt I von 0,3 × 3 mm bei 0,5 mm Tiefe vom Hochvakuumraum HR getrennt. Den Raum HR durchfliegen die Atome auf einer Länge von 7 cm, während der sie in ihrem Leuchten voll-

---

1) Über eine Polarisation der Kanalstrahlen in schwachen elektrischen Feldern vgl. K. L. Hertel, Phys. Rev. 29. S. 214. 1927.

2) M. Bloch, Ztschr. f. Phys. 35. S. 894. 1926. Vgl. auch K. Försterling, Ztschr. f. Phys. 10. S. 387. 1922.

kommen abklingen. Dann treten sie durch einen zweiten Spalt II von den gleichen Dimensionen wie I in den Anklingraum *AR*. Die *AR* zugekehrte Fläche des Spaltes II ist geschwärzt, um die die Polarisation möglicherweise störenden metallischen Reflexionen zu vermeiden.

Der Erzeugungsraum wird durch eine Gaedesche Trommelpumpe evakuiert. In ihn wird durch eine Kapillare Wasserstoff zugeführt. Der Kanal ist wassergekühlt. Im Hochvakuumraum wirkt eine Gaedesche Stahlpumpe an der eingezeichneten Stelle. Der Anklingraum *AR* hat Verbindung mit einer weiteren Kapillare und mit einem Mc Leodschen Manometer. Die einzelnen Räume wurden während der Aufnahmen mit flüssiger Luft oder mit Kohlensäure-Aceton gekühlt.

Untersucht wurden Wasserstoffkanalstrahlen, die in ihrem Leuchten durch verschiedene Gase in *AR* wieder angeregt wurden. Als Anregungsgase wurden verwendet: Wasserstoff, Stickstoff, Argon und Kohlensäure, deren Drucke mit dem Manometer gemessen wurden.

Die Entladungsspannung, die mit einem Braunschen Elektrometer gemessen werden konnte, lieferte eine 40 plattige Leunersche Influenzmaschine.

Die optische Anordnung war so getroffen, daß der anklingende Kanalstrahl in seiner Länge vom Spalt II an bis zu 2 cm Entfernung von Spalt II in ordentlichen und außerordentlichen Strahl getrennt und spektral zerlegt auf der photographischen Platte aufgenommen wurde. Dazu durchlief das Licht des vertikal von oben nach unten laufenden Strahls erst ein Kalkspatprisma und wurde durch eine Linse kurzer Brennweite am Ort des Spaltes eines Steinheilschen Dreiprismenspektrographs in geringer Verkleinerung abgebildet. An photographischen Platten wurden verwendet: Hauff Ultrarapid und Herzog Orthoisodux. Die Expositionszeit betrug durchschnittlich 10 Stunden. Die Reduktion der Schwärzungen auf Lichtintensitäten geschah in derselben Weise wie bei Döpel und v. Hirsch. Auf jeder Platte wurden Schwärzungsmarken bei gleichen Belichtungszeiten wie bei den Kanalstrahlaufnahmen aufgedruckt unter Verwendung eines Graukeils, der besonders geeicht war. Die Polarisation der Apparatur wurde in üblicher Weise mit unpolarisiertem Glimmlicht bestimmt.

Die Ausphotometrierung der Platten geschah mittels eines thermoelektrischen Photometers des hiesigen Instituts, teilweise auch mittels des Hartmannschen Mikrophotometers der hiesigen Sternwarte. Um entsprechende Stellen längs des anklingenden Kanalstrahls für den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl genau festlegen zu können, wurde als Anfangspunkt der Photometrierung die starke Schwärzung in der Entfernung 2 cm vom Spalt II gewählt, da der Eintrittsort des anklingenden Kanalstrahls am Spalt II infolge der geringen Schwärzung nicht genügend genau zu bestimmen wäre.

Ergebnisse

H_γ *in Argon.* Fig. 3 c. d. Wasserstoffkanalstrahlen bei 6000 Volt Entladungsspannung wurden in Argon, oder richtiger in einem Gemisch von Argon und Wasserstoff, welch letzterer durch den Spalt II diffundiert (dasselbe gilt auch für die anderen Zusatzgase) einmal bei einem Druck von 0,01 mm Hg und dann bei 0,05 mm Hg auf den Polarisationszustand ihres Anklingleuchtens untersucht. In Fig. 3 sind die Ergebnisse eingetragen für die Linie H_γ, sowohl die Gesamtintensität $I_p + I_s$ wie das Polarisationsverhältnis I_p/I_s als Funktion des Anklingweges. Die Werte $I_p + I_s$ sind in willkürlichen Einheiten angegeben. Abszisse ist die Entfernung von Spalt II; O bedeutet den Ort des Spaltes II.

Bei einem Druck von 0,01 mm steigt die Gesamtintensität nach einer e-Funktion an; dasselbe Verhalten, das bereits W. Wien[1]) für den anklingenden Kanalstrahl gefunden hat. Bei dem höheren Druck von 0,05 mm hingegen ist dieser Kurvencharakter nicht mehr so deutlich, die Kurve steigt schwach weiter mit wachsendem Anklingweg.

Das Polarisationsverhältnis P bei dem Druck 0,01 mm beträgt für den spaltnächsten Punkt 1,23 und steigt dann sehr rasch, rascher als die Kurve der Gesamtintensität, auf einen Grenzwert 1,42 an. Bei dem Druck von 0,05 mm liegt der Anfangspunkt etwas höher, $P = 1,28$. Wieder steigt die Kurve steil an bis 1,41, erreicht aber keinen Grenzwert, sondern sinkt mit wachsendem Anklingweg langsam ab gegen 1,38. Dieser Abfall des Polarisationsverhältnisses läßt sich unschwer

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 26. 1923.

erklären in Zusammenhang mit dem Weitersteigen der $I_p + I_s$-Kurve mit wachsendem Anklingweg. Bei dem hohen Druck von 0,05 mm werden neben den bewegten Wasserstoffatomen in wachsender Spaltentfernung auch schon zahlreiche ruhende Wasserstoffatome erregt und diese ruhenden Atome verstärken

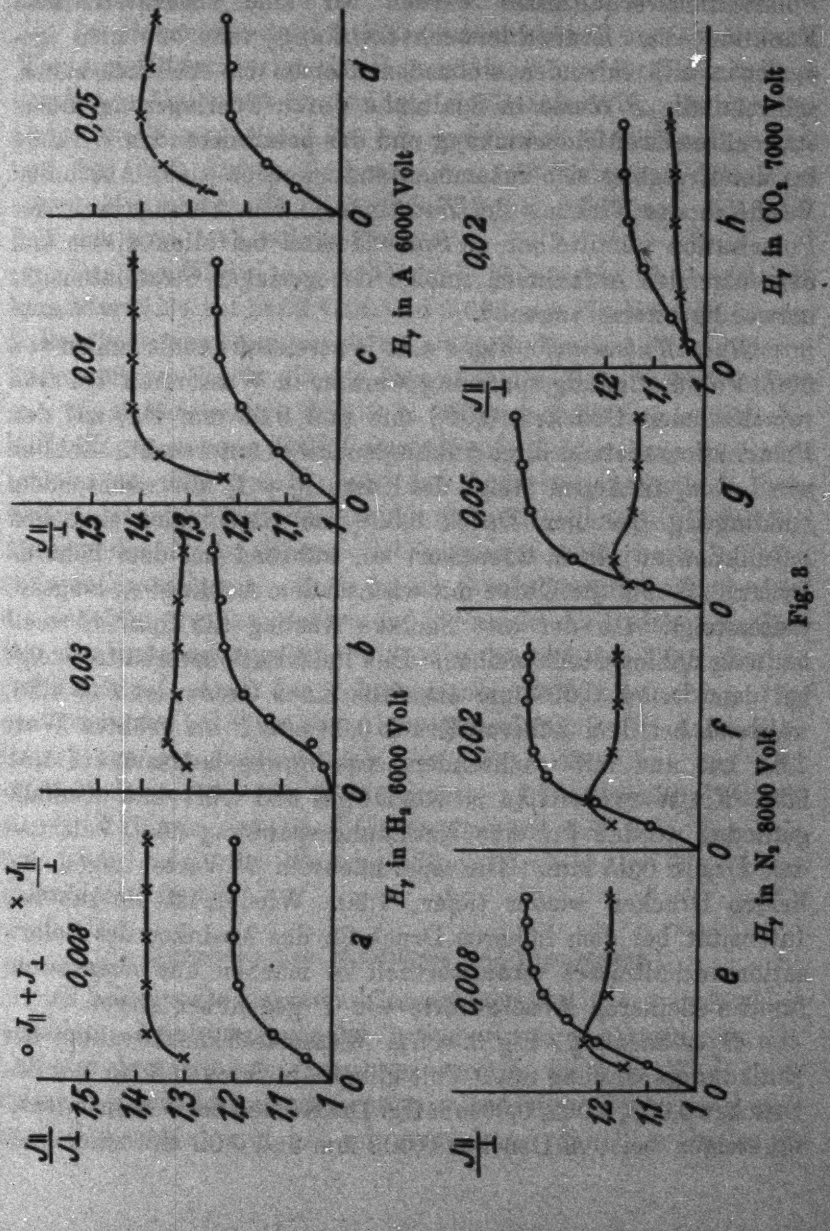


Fig. 8

einesteils die Gesamtintensität, vermindern aber andernteils das Polarisationsverhältnis. Bei dem niedrigen Druck von 0,01 mm aber haben wir fast ausschließlich bewegte anklingende Atome, daher der Grenzwert der Gesamtintensitätskurve und der des Polarisationsverhältnisses. In dem Grenzwert des Polarisationsverhältnisses werden wir eine charakteristische Funktion der Kraftfelderwechselwirkung von bewegten gestoßenen und ruhenden stoßenden Atomen zu erblicken haben, während die *P*-Werte in Spaltnähe durch Überlagerung dieser stationären Kraftfelderwirkung und der polarisierenden Wirkung bei der Erregung sich zusammensetzen werden (siehe Abschnitt: Vergleich der Wirkung der Zusatzgase). Die Anfangswerte der Polarisation unmittelbar an Spalt II sind bei allen diesen und den folgenden Aufnahmen infolge der geringen Strahlintensität notwendigerweise ungenau.

H_γ in Wasserstoff. Fig. 3 a. b. Wasserstoffkanalstrahlen von 6000 Volt Entladungsspannung wurden in Wasserstoff bei zwei verschiedenen Drucken, 0,008 mm und 0,03 mm Hg, auf den Polarisationszustand ihres Anklingleuchtens untersucht. Ähnlich wie bei H_γ in Argon steigt die Kurve $I_p + I_s$ mit wachsendem Anklingweg bei dem Druck 0,008 mm nach einer einfachen *e*-Funktion zu einem Grenzwert an, während bei dem höheren Druck 0,03 mm die Kurve mit wachsendem Anklingweg langsam weitersteigt. Ob der erst flachere Anstieg am Spalt II reell ist, mag dahingestellt bleiben. Das Polarisationsverhältnis zeigt bei dem Druck 0,008 mm ebenfalls einen Grenzwert $P = 1{,}38$, während bei dem höheren Druck 0,03 mm *P* als größten Wert 1,34 hat und mit wachsendem Anklingweg langsam auf 1,31 fällt. Ein Wert $P = 1{,}34$ ist von Döpel und v. Hirsch ebenfalls gefunden worden für eine Entladungsspannung 6600 Volt und den Druck 0,05 mm. Die spaltnächsten *P*-Werte liegen bei beiden Drucken wieder tiefer, 1,30. Wieder ist die ruhende Intensität bei dem höheren Druck für das Absinken des Polarisationsverhältnisses verantwortlich zu machen und ebensowohl für die kleineren Absolutwerte von *P* gegenüber Argon.

H_γ in Stickstoff. Fig. 3. e. f. g. Wasserstoffkanalstrahlen der Entladungsspannung 8000 Volt klingen in Stickstoff an bei den Drucken 0,008, 0,002, 0,05 mm Hg. Die Kurven der Gesamtintensität steigen bei den Drucken 0,008 mm und 0,02 mm nach einer

einfachen *e*-Funktion zu einem Grenzwert an. Die Kurve bei 0,05 mm zeigt wieder das charakteristische Weitersteigen bei höheren Drucken. Der Anstieg zum Grenzwert erfolgt bei niedrigem Druck langsamer als bei höherem Druck, wie es auch die von W. Wien gemessenen Kurven von H_γ in Stickstoff ausweisen.

Im Gegensatz zu den Polarisationskurven mit Argon- und Wasserstoffzusatz zeigt die Polarisationskurve für Stickstoff ein deutliches Maximum in geringer Spaltentfernung, das für den Druck 0,008 mm $P = 1{,}23$, bei dem Druck 0,02 mm $P = 1{,}22$ und bei dem Druck 0,05 mm $P = 1{,}18$ beträgt. Vom Wert dieses Maximums sinkt P auf 1,18 bei 0,008 mm, 1,16 bei 0,02 mm und 1,13 bei 0,05 mm.

Der von Döpel und v. Hirsch gefundene, hier vergleichbare Wert 1,24 bei 5500 Volt und 0,035 mm Hg liegt in diesem Falle über unseren Grenzwerten, während in fast allen anderen Fällen unsere Werte die von Döpel und v. Hirsch übertreffen.

H_γ in Kohlensäure. Fig. 3. h. Wasserstoffkanalstrahlen der Entladungsspannung 7000 Volt werden in Kohlensäure bei einem Druck von 0,02 mm Hg auf den Polarisationszustand ihres Anklingleuchtens untersucht. Es fällt hier gleich auf, daß der Anstieg der $I_p + I_s$-Kurve viel langsamer erfolgt als bei den anderen Zusatzgasen. Auch ist die Strahlintensität sehr gering, die Belichtungszeiten mußten auf 18 Stunden ausgedehnt werden. Die Ausbeute an anregenden Stößen ist also bei CO_2 offenbar recht niedrig. Auch das Polarisationsverhältnis ist sehr gering, das geringste bei Zusatzgas hier gefundene, es ist nahe konstant längs des Anklingweges, die geringe Zunahme von 1,04 auf 1,06 liegt nahe der Fehlergrenze. Dieses geringe Polarisationsverhältnis steht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Weigl, der für Wasserstoffkanalstrahlen in CO_2 keine Polarisation findet.

Vergleich des Einflusses der Zusatzgase

a) Solange die Kurve der Gesamtintensität $I_p + I_s$ nach einer einfachen *e*-Funktion ansteigt, haben wir es praktisch nur mit bewegter Intensität im Leuchten von H_γ zu tun. Für diese Fälle ist das Polarisationsverhältnis in einiger Entfernung vom Spalt II konstant und hat mit Ausnahme von H_γ in Stickstoff seinen größten Wert. Das bestätigt den schon von Stark und Lunelund gezogenen Schluß, daß die Polarisation der Wasserkanalstrahlen der bewegten Intensität zukommt.

b) Tritt wie bei höheren Drucken ruhende Intensität auf, merkbar am Weitersteigen der Gesamtintensitätskurve (Fig. 3b, d, g), so sinkt das Polarisationsverhältnis. Der konstante Wert des Polarisationsverhältnisses (Fig. 3a, c, e, f) ist eine charakteristische Größe der Wechselwirkung der bewegten Wasserstoffatome mit den ruhenden Atomen des Zusatzgases. Das Polarisationsverhältnis sinkt in der Reihenfolge

$A - H_2 - N_2 - O_2$[1]$ - CO_2$
1,42 1,38 1,18 1,16 1,05

Dieses Ergebnis ist sehr bemerkenswert in Hinblick auf ähnliche Wirkungsreihen bei den Erscheinungen der Resonanzfluoreszenz. Die Depolarisation der Quecksilberresonanzstrahlung durch Zusatzgase ist kürzlich von V. v. Keußler[2] untersucht worden. Er findet für die Ausbeute an depolarisierenden Stößen für

$A - H_2 - N_2 - O_2 - CO_2$
39 41 70 noch größere,

also genau dieselbe Reihenfolge, wie sie hier gefunden wurde.

Die Depolarisation durch Zusatzgase ist eng verbunden mit der Auslöschung der Lichtemission durch Stöße 2. Art. So gilt für die Schwächung der Joddampffluoreszenz[3] die entsprechende Reihe

H_2—Luft—CO_2.

und für die Schwächung der Quecksilberresonanzstrahlung[4] eine ähnliche

$A - N_2 - CO_2 - H_2$.

Diese Schwächung der Resonanzfluoreszenz und die Depolarisation des Kanalstrahllichtes durch Zusatzgase läßt sich in gleicher Weise auf die Einwirkung der Kraftfelder der Atome der Zusatzgase zurückführen. Das in seinem Kraftfeld nach außen abgeschlossene Edelgas-Argon stört am wenigsten die Ausbildung der Polarisation, das Dipolgas CO_2 hingegen bringt die stärksten Störungen, dazwischen liegen H_2 und N_2; und das Entsprechende gilt auch für die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz.

---

[1] Nach R. Döpel und R. v. Hirsch.

[2] V. v. Keußler, Ann. d. Phys. 82. S. 793. 1927.

[3] R. W. Wood, Phil. Mag. 50. S. 770. 1925.

[4] H. A. Stuart, Ztschr. f. Phys. 32. S. 262. 1925.

c) Auffallend ist das Maximum der Polarisation in Stickstoff in geringer Entfernung vom Spalt II, wo sich noch kein stationärer Zustand der gegenseitigen Wirkung zwischen bewegten (Wasserstoff) und ruhenden (Zusatzgas) Atomen eingestellt hat. Dieses Maximum liegt gerade im steilen Anstieg der $I_p + I_s$-Kurve, an der Stelle, an der verhältnismäßig die meisten Wasserstoffatome zum Leuchten erregt werden. Man wird daher dieses Maximum mit der Anregung der Atome in Zusammenhang zu bringen haben und wir möchten hierin eine Stütze unserer Auffassung erblicken, daß die Polarisation bei der Anregung zu trennen ist von den mehr oder weniger depolarisierenden Einflüssen der Umwelt. Bei Zusammenstoß der im Strahl parallel fliegenden Wasserstoffatome mit ruhenden Atomen werden die bewegten Atome zu polarisiertem Leuchten erregt. Die Bewegungsrichtung des Stoßes legt den elektrischen Vektor der emittierten Schwingung fest, wie in Abschnitt A schon ausgeführt.

Dieser Polarisationsgrad bei der Anregung, der also durch energieübertragende Stöße zustande kommt, ist zu unterscheiden von dem Wert, der sich bei den „polarisierenden“ Stößen, den Kraftfeldwirkungen weiter entfernter Atomvorbeigänge am bewegten Atom, herausstellt. Das Auftreten solcher polarisierender Stöße haben wir bei der Polarisation des abklingenden Kanalstrahls bereits kennengelernt. Hier bei Stickstoff als Zusatzgas tritt der Unterschied zwischen diesen Stößen und den anregenden Stößen deutlich zutage.

d) Die absolute Größe der schließlich längs des Anklingweges für die bewegte Intensität zustande kommenden Polarisation ist durch die „Umwelt“ bedingt. Von den Zusatzgasen stören Argonatome am wenigsten; es bleiben in diesem Fall nur noch die Störungen durch äußere elektrische und magnetische Felder und durch die geometrischen Bedingungen[1], unter letzteren besonders die, wie streng parallel der Strahl gemacht werden kann. Das Polarisationsverhältnis $P = 1{,}42$ bei Argonzusatz ist also als der störungsfreieste Wert anzusehen, wie er mit der gegebenen Apparatur erreicht werden kann. In der Differenz dieses Wertes zu den Werten bei anderen Zusatzgasen kann ein unmittelbares Maß für die depolarisierende Wirkung dieser

---

[1] Auch der Restdruck im Abklingraum dürfte von Einfluß sein.

Gase, bezogen auf Argon, erblickt werden. Diese Differenz beträgt für

H_2——N_2——CO_2 oder in % ($P_A = 100$) H_2——N_2——CO_2
0,04 0,24 0,37 3 % 17 % 26 %.

Da die Umwelteinflüsse für verschiedene Apparaturen verschieden sein werden, wird man stets Abweichungen in den Absolutwerten bei verschiedenen Untersuchungen zu gewärtigen haben. Daher die anfangs zusammengestellten Abweichungen in den Absolutwerten bei verschiedenen Beobachtern, während im Gang des Polarisationsverhältnisses mit irgendeiner Variablen, wie Druck, Zusatzgas, Strahlgeschwindigkeit usw. sich bessere Übereinstimmung feststellen läßt.

Da der Fall des parallelen Atomstoßes nie exakt verwirklicht werden und ebenso Einflüsse der „Umwelt“ wohl herabgesetzt, aber nie vermieden werden können, werden die experimentell gefundenen Polarisationswerte stets hinter den möglichen Werten zurückbleiben. Diese möglichen Werte zu berechnen, wird Aufgabe eines Atommodells sein, das die hier vorliegenden Verhältnisse zu beschreiben unternimmt. Das ursprüngliche Bohrsche Modell versagt offenbar gegenüber dem hier gefundenen Ergebnis, daß die Polarisation im Abklingleuchten nur so lange vorhanden ist als ein äußeres Feld wirkt. Man wird zur Erklärung die Vorstellung eines virtuellen Oszillators heranziehen können, der in einem Momentanprozeß die Energie vom angeregten Atom übernimmt und nun während einer Leuchtzeit von der Größenordnung 10^{-8} sec ein Strahlungsfeld emittiert. Das Strahlungsfeld paßt sich wieder in Momentanprozessen äußeren Feldwirkungen an.

Kurze Zusammenfassung (vgl. S. 96 und 97). Analogie der Polarisation der Kanalstrahlen zur Polarisation der Resonanzfluoreszenz, vgl. Abschnitt: Vergleich der Wirkung der Zusatzgase (S. 107).

Hrn. Prof. Dr. R. Pohl möchte ich für mannigfache Unterstützung meinen besten Dank aussprechen.

Göttingen, I. Physikalisches Institut.

(Eingegangen 11. Juli 1927)

5. *Über die elektrolytische Zersetzung des Glases; von P. Selényi*

(Aus dem Forschungslaboratorium Tungsram
der Vereinigten Glühlampen- u. Elektritrizitäts-A.-G., Ujpest bei Budapest)

1. Seit der grundlegenden Arbeit von **Warburg**[1]) über die elektrolytische Leitung des Glases haben mehrere Forscher sich mit diesem Gegenstand beschäftigt, und die sich hierbei abspielenden Vorgänge sind weitgehend geklärt.[2])

In gewöhnlichem Glase sind es praktisch allein die nach der Kathode wandernden *Na*-Ionen, die den Strom führen. — Wird an der Anode für die Nachlieferung von *Na* gesorgt, indem sie etwa aus *Na*-Amalgam besteht, so kann diese Elektrolyse ohne Änderung der Zusammensetzung des Glases beliebig lang fortgesetzt werden. — Man kann aber das ausgewanderte *Na* auch durch andere Metalle ersetzen; Silber und Lithium lassen sich besonders leicht ins Glas hineinelektrolysieren, wobei die Leitfähigkeit des Glases fast unverändert bleibt oder sogar noch erhöht wird; einige andere Metalle wie Hg, Cd, Pb wandern auch quantitativ in das Glas hinein, erhöhen aber ganz gewaltig den elektrischen Widerstand desselben.[3])

Der einzige, bisher mit voller Sicherheit nicht geklärte Fall ist der der unlöslichen Anoden. — In diesem Falle sollte sich nämlich im Sinne der Gleichung

$$\mathrm{Na_2SiO_3} = 2\,\mathrm{Na}^+ + \mathrm{SiO_2} + \mathrm{O}^{--}$$

neben der Bildung einer schlecht leitenden Schicht von Kieselsäure eine Sauerstoffentwicklung beobachten lassen. — Die erste Folgerung ist leicht zu bestätigen: die Stromstärke fällt bei unlöslichen Anoden schnell herunter, wie dies von jedem

---

[1]) Ann. d. Phys. 21. S. 622. 1884.

[2]) Eine gute Übersicht sowie Literaturangaben findet man bei **Eckert**, Physikalische Eigenschaften der Gläser, Sonderdruck aus dem Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 20. S. 184ff., 93—275. 1923.

[3]) **Günther-Schulze**, Ann. d. Phys. 37. S. 435. 1912.

Beobachter gefunden wurde. — Man stößt aber auf manche Schwierigkeiten, wenn es sich darum handelt, die Sauerstoffentwicklung festzustellen, da man Gasmengen von einigen Kubikmillimetern zu bestimmen hätte.

Dementsprechend haben sich nur zwei Autoren mit dieser Frage befaßt. — Günther-Schulze[1]) findet durch Gewichtsmessungen „die Vermutung bestätigt, daß *C* und *Pt* als Anoden unlöslich sind und daß an der Anode nicht SiO_3'', sondern nur O'' erscheint", eine direkte Beobachtung von Sauerstoffentwicklung wurde nicht versucht. — Dagegen fanden Le Blanc und Kerschbaum in einer früheren Arbeit[2]) bei Anwendung von Quecksilberanoden, daß während der Elektrolyse zwar keine Gasabgabe auftritt, daß aber bei einer nachträglichen Erwärmung das Glas blasig wird und bei dem Schmelzen im Vakuum eine der ausgewanderten *Na*-Menge beinahe äquivalente Sauerstoffmenge abgegeben wird. — Diese Beobachtung steht aber im Widerspruch mit dem erwähnten späteren Befund von Günther-Schulze, wonach Quecksilber quantitativ hineinwandert und eine Sauerstoffabgabe hier nicht stattfindet. — Vielleicht läßt sich dieser Widerspruch dadurch erklären, daß nach Washburn, Footit und Bunting[3]) Gläser im Vakuum geschmolzen eine Sauerstoffmenge bis zu 0,035 Gewichtsprozent abgeben; jedenfalls weisen aber unsere Kenntnisse bezüglich der Glaselektrolyse hier noch eine Lücke auf.

2. In Folgendem will ich nun einige Versuche beschreiben, welche geeignet erscheinen, diese Lücke auszufüllen indem bei ihnen die Sauerstoffentwicklung an den Anodenseiten in sehr augenfälliger Form erfolgt. — Dabei braucht man zu dem Versuch in seiner einfachsten Form nichts außer einer beliebigen Vakuumglühlampe als Versuchsobjekt, so daß er auch als Vorlesungsversuch leicht vorzuführen ist. — Der Grundgedanke des Verfahrens ist: als Anode keinen metallischen Leiter, sondern ein ionisiertes Gas von kleinem Drucke zu verwenden und das Auftreten von Sauerstoff in dem Gasraum nachzuweisen.

In einer unlängst erschienenen Arbeit[4]) habe ich Versuche beschrieben, wie man die Elektronenemission der Glühfäden einer jeden Vakuumlampe messen könne, indem man den Kolben in Stanniol einwickelt und diese leitende Hülle durch ein Strommeßinstrument mit dem positiven Lampenpol verbindet.

---

[1]) a. a. O. S. 439.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 72. S. 468. 1910.

[3]) F. Eckert, a. a. O. S. 232.

[4]) Über den Nachweis des Thoriums in den Glühfäden fertiger Vakuumlampen, Z. f. anorg. u. allg. Chemie **160**. S. 318. 1927.

Wird die Lampe eingeschaltet, so erwärmt sich der Kolben und wird soweit leitend, daß ein Elektronenstrom von mehreren Milliampere zu dieser äußeren Anode fließen kann; gleichzeitig wandert *Na* in die Lampe hinein und erzeugt an der kältesten Stelle, am Halse, einen spiegelnden Belag von metallischem Natrium. — Mit dem Herauswandern des *Na* aus der äußeren Schicht des Glases erhöht sich der elektrische Widerstand desselben und die Stromstärke nimmt bis Null herunter asymptotisch ab. — Es war nun naheliegend, eine Elektrolyse in umgekehrter Richtung zu versuchen, in welchem Falle — wie oben auseinandergesetzt — eine Sauerstoffentwicklung in der Lampe zu erwarten war. — Die Vorbedingung zur Einleitung eines Stromdurchganges in dieser „umgekehrten Richtung" ist das Vorhandensein von positiven Ionen im Gasraum der Lampe, eine Bedingung, die, wie das mir aus früheren Erfahrungen[1]) bekannt war, bei neuen, nicht lange gebrannten Lampen immer erfüllt ist. — Ist aber dieser „umgekehrte" Strom einmal nur mit minimaler Stärke eingeleitet, sollte erwartungsgemäß durch die elektrolytische Zersetzung des Glases Sauerstoff in den Gasraum gelangen und die durch die Thermionenströme hervorgebrachte Ionisation des Gasinhaltes den weiteren Stromdurchgang aufrecht erhalten.

3. Die angestellten Versuche haben diese Erwartungen voll bestätigt. Zum ersten Versuch wurde eine gewöhnliche 230 Volt 15 Watt-Vakuumspirallampe (Tungsram „D"-Lampe) verwendet, die nur kurze Zeit „vorgebrannt" wurde. — Um den Kolben die notwendige Leitfähigkeit zu erteilen, wurde die Lampe in geschmolzenen Salpeter getaucht, worauf die Lampe eingeschaltet und das Salpeterbad durch ein Milliamperemeter mit dem *negativen* Lampenpol verbunden wurde. Das Instrument schlug momentan aus und zeigte eine Stromstärke von

---

1) P. **Selényi** und E. **Rostás**, Über die in Vakuumlampen auftretenden Thermionenströme, Z. f. techn. Phys. 5. S. 412. 1924; P. **Selényi**, Methoden der Vakuumbestimmung an fertigen Glühlampen, Z. f. techn. Phys. 8. S. 230. 1927.

ungefähr 10 Milliamp. an; gleichzeitig erschien in der vorher hochgradig luftleeren Lampe eine blaue Lichterscheinung — das bekannte Merkmal von gasigen Lampen.

Es ist nicht daran zu zweifeln, daß sich dabei folgende Vorgänge abspielen. — Es fließen, wie in jeder Vakuumlampe, Elektronenströme von den negativen Glühfadenteilen nach den positiven hin[1]); da die Lampe Gase enthält, so sind die Elektronenströme von Ionenströmen begleitet, deren Stärke hier ganz beträchtlich ist, da die durch die Kolbenwand fließende 10 Milliamp. natürlich nur einen Teil der Ionenströme bilden.[2]) — Der Stromdurchgang durch den Kolben wird größtenteils durch die nach außen wandernden *Na*-Ionen besorgt; andererseits wandern aber aus der inneren, an Na verarmten Glasschicht die negativen *O*-Ionen nach einwärts und werden dort — durch die positiven Gasionen neutralisiert — frei. Die innere Glasschicht wird also tatsächlich elektrolytisch zersetzt; es entsteht dort eine schlecht leitende Schicht von SiO_2 und die Stromstärke fällt allmählich auf Null herab.

4. Dieser Versuch wurde öfters mit demselben Erfolg auch in der einfacheren Form wiederholt, daß statt des Salpeterbades eine um den Kolben gewickelte Stanniolhülle als Kathode fungierte.

Es muß aber bemerkt werden, daß der Versuch nicht mit jeder Lampe gelingt. — Der *Elektronenstrom* läßt sich bei dieser Anordnung an jeder Lampe zeigen, indem man die leitende Hülle mit dem *positiven* Pole verbindet (selber beträgt auch mehrere Milliampere), es gelingt aber nicht immer, bei der Verbindung mit dem *negativen* Pol den *Ionenstrom* einzuleiten. — Dies ist folgenderweise zu erklären. — Beim Anlegen der äußeren Hülle an den negativen Pol werden die vorhandenen positiven Ionen momentan an die innere Kolbenfläche gezogen. — Sind sie in gar zu kleiner Anzahl vorhanden, so reichen sie nicht aus, um die Wirkung der äußeren negativen Ladung aufzuheben, diese letztere wirkt dann wie ein negativ geladenes Gitter einer Dreielektrodenröhre, sie sperrt den Elektronenstrom und verhindert dadurch die weitere Bildung von positiven Ionen.[3]) Ist aber

---

1) Vgl. P. Selényi u. E. Rostás, a. a. O.

2) Das Mehr an Stromaufnahme der Lampe läßt sich durch ein in den Lampenkreis geschaltetes Instrument leicht messen.

3) Vgl. P. Selényi u. A. Rostás, a. a. O. S. 416.

andererseits der Ionenstrom einmal eingeleitet, so wird er sozusagen von selbst weiter aufrechterhalten.

Demzufolge ist es eine Sache der Zufälligkeit, ob das Einleiten des Ionenstromes in gebrauchsfertigen Lampen — wie sie im Handel erhältlich — gelingt.[1]) Man verfährt am besten so, daß man zuerst die Lampe einschaltet und erst dann die Zuleitung der äußeren Hülle an den negativen Pol legt. In manchen Lampen springt der Strom momentan mit seinem vollen Wert ein, bei manchen bekommt man zuerst einen nur minimalen Strom (etwa $^1/_{100}$ Milliamp.), welcher eine Zeitlang regelmäßig erlöscht und wieder erscheint, bis sich der stationäre Zustand einstellt. — In diesem Zustande erreicht, wie schon erwähnt, der zur äußeren Kathode fließende Strom einen Wert von mehreren Milliampere; in dem Maße, wie die Elektrolyse und damit die Bildung der inneren, schlecht leitenden Kieselsäureschicht fortschreitet, nimmt die Stromstärke ständig ab. — Nach 1—$1^1/_2$ Stdn. beträgt sie nur Bruchteile von einem Milliampere. — Bei diesen kleinen Stromwerten spielen sich dann wieder ähnliche Vorgänge ab, wie eben erwähnt: die Entladung löscht und zündet in mehr oder minder regelmäßigen Zeiträumen, bis sie endgültig erlöscht oder aber der Faden an seinem überlasteten positiven Ende durchbrennt. — Bei diesem periodischem Aufhören und Erscheinen der Entladung spielt außer den erwähnten elektrischen Verhältnissen auch das durch die Entladung bewirkte Verschwinden der Gase (clean up) eine bedeutende Rolle. — Mit der weiteren Untersuchung dieser Vorgänge haben wir uns nicht beschäftigt, es sei nur die eine Beobachtung erwähnt, daß das bei dieser Behandlung eintretende „clean up“ ein so vollständiges sein kann, daß selbst mit der stärksten Erwärmung des Kolbens keine Gase mehr freigemacht werden können.

5. Über die Gasentwicklung in der Lampe durch die Elektrolyse sollen folgende Beobachtungen mitgeteilt werden. — Was zuerst den Nachweis der Gasentwicklung überhaupt betrifft, so hat man dafür mancherlei Möglichkeiten. — Die beim Einschalten der Lampe erscheinende blaue Glimmentladung ist

---

[1]) Abgeschmolzene, aber noch *nicht* gebrannte Lampen haben bekanntlich ein Vakuum von der Größenordnung von nur $^1/_{1000}$ mm. In solchen gelingt es immer bei dem ersten Einschalten die Elektrolyse in der „umgekehrten“ Richtung einzuleiten.

ein sehr augenfälliges Merkmal des Gasgehaltes; mit einem Teslaapparat kann man auch leicht die erfolgte Gasentwicklung zeigen, indem bei dem Berühren mit dem Transformatorpol der früher dunkle Gasraum in weißlicher Farbe kräftig aufleuchtet. — Auch mit dem Piranischen Vakuummessverfahren (Messung des Glühfadenwiderstandes bei gleicher Belastung vor und nach der Elektrolyse) läßt sich die Gegenwart eines Gases leicht nachweisen. — Um ein Beispiel zu nennen, sank der bei 4 Volt Belastung gemessene Widerstand einer 220/15 Watt-Lampe nach einer Elektrolyse mit 0,5 Milliamp. durch 10 Sek. auf $^2/_3$ des ursprünglichen Wertes.

Daß das so entwickelte Gas Sauerstoff ist — woran zu zweifeln kein Grund vorliegt —, zeigen die folgenden Beobachtungen. — Nach längerer Versuchsdauer erscheint an der inneren Kolbenfläche ein schwacher Niederschlag mit der charakteristischen bläulichen Farbe eines Wolframoxydes[1]) und die kupfernen Elektroden werden infolge der Oxydation ganz schwarz. — Es wurde versucht, die entwickelte Sauerstoffmenge aus der verbrauchten Wolframmenge zu bestimmen. — Mißt man den Kaltwiderstand des Drahtes[2]) vor und nach der Elektrolyse und das Drahtgewicht nach Öffnen der Lampe, so hat man alle Daten, um die auf W_2O_3 berechnete Sauerstoffmenge zu bestimmen. — Man findet aber nur einen Bruchteil der zu erwartenden Menge, der größte Teil des Sauerstoffes wird nämlich nicht durch den Wolframfaden, sondern vom Kupfer verzehrt, welch letzteres hier viel günstigere Oxydationsbedingungen (etwa 200—250° C) findet, wie der bei hoher Temperatur glühende Wolframdraht.

Weitere Versuche zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffes wurden nicht unternommen, doch hat man keinen Grund, die quantitative Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes gerade hier zu bezweifeln.

Bezüglich der Änderung des Glases infolge der Elektrolyse wurde schon erwähnt, daß parallel mit der Elektrolyse eine ständige Abnahme des den Kolben durchfließenden Stromes zu beobachten sei, was gewiß der Bildung einer schlecht leitenden

---

[1]) Dieser Niederschlag erscheint aber nicht in jeder „elektrolysierten“ Lampe. Anm. b. d. Korr.

[2]) Um den „Kaltwiderstand“ zu messen, darf der Draht nur minimal (eine 220 Volt-Lampe etwa mit 0,1 Volt) belastet werden.

Schicht von SiO_2 zuzuschreiben ist. — Diese Beobachtung ist aber nicht beweiskräftig, denn eine Abnahme des „inneren“ Ionenstromes — etwa durch Verminderung des Gasgehaltes — könnte dieselbe Wirkung hervorrufen. — Es wurden also einige Versuche angestellt mit einer Anordnung, welche die Herstellung, Regulierung und Messung der beiden Ströme voneinander unabhängig gestattete. — Es wurden hierzu kleine, mit Argon von einigen Zehntelmillimeter Druck gefüllte Niedervoltlampen von 30 mm Durchmesser genommen, die eine dritte, isoliert eingeführte Elektrode besaßen und in einem Salpeterbad erwärmt wurden. — Durch Heizung des Glühfadens und Anlegen einer positiven Spannung von 100 Volt an die dritte Elektrode wurde in der Lampe eine Glimmentladung der Stärke von 80—100 Milliamp. aufrechterhalten; wurde jetzt an die Schmelze eine negative Spannung von 300 Volt gelegt, so erhielt man einen gegen diese fließenden Strom von rund 4 Milliamp., welcher in zwei Stunden auf $^1/_{50}$ Milliamp. gesunken ist, trotzdem die innere Entladung seine Stromstärke unveränderlich behielt. — Damit ist die Bildung der schlechtleitenden Schicht unzweifelhaft bewiesen. — Diese Schicht zeigte auch die sonstige, von den früher zitierten Autoren gefundenen Eigenschaften. — Sie folgt nicht dem Ohmschen Gesetz, die Stromstärke wächst viel rascher an wie die angelegte Spannung; sie besaß eine Kapazität von rund 0,01 $\mu F/qcm$, woraus ihre Dicke sich zu 0,4 μ errechnet, in guter Übereinstimmung mit dem von Günther-Schulze (a. a. O.) gefundene Werte. — Die Widerstandserhöhung läßt sich auch hier — bei einer Umkehrung der Stromrichtung — rückgängig machen und zwar erfolgt dies ähnlich wie bei den mit Quecksilber formierten Gläsern von Günther-Schulze, viel rascher, wie die Ausbildung der schlechtleitenden Schicht. — Es ist dies um so merkwürdiger, da hier aus den schlechtleitenden Schichten der Sauerstoff entfernt wurde und so die Bildung eines Natriumsilikates nicht anzunehmen ist. — Vielmehr muß sich hier das Natrium im selben Zustande befinden wie bei einer elektrischen Einführung in einen Quarzkristall (Warburg und Tegetmeier). Zuletzt soll noch die auch schon früher, z. B. von Günther-Schulze, gemachte Beobachtung erwähnt werden, daß bei einer Erwärmung bis zum Weichwerden die innere Gasoberfläche des Kolbens und zwar immer nur der früher im

Bad befindliche Teil derselben entglast. — Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint die entglaste Oberfläche mit regelmäßigen, wellenartigen Rippen bedeckt, eine Kristallisation ist nicht zu bemerken.

Zusammenfassung

1. Wird gewöhnliches Glas einer Elektrolyse unterworfen, wobei als unlösliche Anode ein ionisiertes Gas verwendet wird, so zersetzt sich das Glas: kathodisch wird Natrium, anodisch Sauerstoff frei, und auf der Anodenseite bildet sich eine schlechtleitende Schicht von Kieselsäure.

2. Diese elektrolytische Zersetzung des Glases läßt sich mit einer beliebigen Vakuumglühlampe nachweisen. — Man taucht den Kolben in ein Salpeterbad von 200—250° C oder man umhüllt ihn mit Stanniol. — Wird die Lampe eingeschaltet und die äußere Hülle mit dem positiven Lampenpol verbunden, so fließt ein Elektronenstrom durch den Gasraum zum Kolben und bringt — wie bekannt — metallisches Natrium in die Lampe hinein; wird die äußere Hülle zur Kathode gemacht, so fließt ein Strom von positiven Ionen zu dem Kolben und im Gasraume wird Sauerstoff frei.

Ujpest, den 3. Juni 1927.

(Eingegangen 16. Juni 1927)

6. *Über Glimmlichtintermittenzen;*

von Edmund Haak

Inhalt: § 1. Einleitung. — § 2. Eignung der Glimmlampen zur Erzeugung von Intermittenzen. Vorsichtsmaßregeln. — § 3. Intermittenzbereich. — § 4. Aufnahme der statischen Charakteristik. — § 5. Die Bedeutung der fallenden Charakteristik. — § 6. Maximal- und Minimalspannungen. — § 7. Versuche zur Erweiterung des Frequenzbereiches. — § 8. Versuche über die Kurvenform. — Zusammenfassung.

§ 1. Einleitung

Die selbständige Glimmentladung setzt bei einer bestimmten Spannung, der Zündspannung V_z ein. Wenn die Entladung eingeleitet ist, kann man die Elektrodenspannung herabsetzen, und erst unterhalb einer ganz bestimmten Spannung, der Löschspannung V_0, vermag die Glimmentladung sich nicht mehr selbst zu erhalten und reißt ab.

Diese Erscheinungen kann man benutzen, um Intermittenzen des Glimmlichtes zu erzeugen. Der Kondensator C (Fig. 1) wird über den großen Widerstand W von der Batterie E aufgeladen. Ist die Spannung am Kondensator auf die für die Glimmröhre charakteristische Zündspannung V_z gestiegen, so entlädt sich der Kondensator über die Glimmröhre, bis seine Spannung auf die Löschspannung V_0 gesunken ist. Die Entladung reißt ab. Der Kondensator kann sich von neuem aufladen.

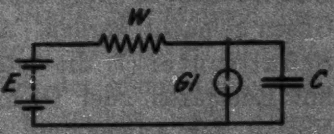


Fig. 1

Die Glimmlichtintermittenzen sind zuerst von **Gassiot** beobachtet worden und wurden von **Hittorf** (1) untersucht. **Kaufmann** (2) stellte die Bedingungen für die Stabilität einer Gasentladung auf. Er fand, daß

$$\frac{1}{C\cdot W}+\frac{1}{L}\cdot\frac{\partial E}{\partial i}>0 \quad \text{und} \quad W+\frac{\partial E}{\partial i}>0$$

sein muß, damit eine Gasentladung stabil ist, d. h., daß keine Intermittenzen auftreten. Hierin bedeutet L eine Selbstinduktion, die im Entladungskreis in Reihe mit C geschaltet ist. Intermittenzen sind also nur möglich, wenn $\frac{\partial E}{\partial i} < 0$. In diesem Fall wird der Spannungsabfall an den Elektroden bei wachsendem Strom geringer. Nun fanden aber schon Herweg (3), später auch Geffken (4) und Penning (5) stabile Meßpunkte auf dem fallenden Ast der Charakteristik. Die Erklärung hierfür gibt Dällenbach (6), der in Anlehnung an die Theorie des Lichtbogens von H. Th. Simon Bedingungen für die Stabilität aufstellt. Die Möglichkeit der Aufnahme stabiler Meßpunkte im fallenden Bereich der Charakteristik erklärt Dällenbach durch die Trägheit der Ladungsträger in der Gasstrecke.

Geffken ersetzt in seiner Schaltung den Widerstand W durch eine in ihrem Sättigungsgebiet betriebene Glühkathodenröhre. Diese Schaltung hat den Vorteil, daß die Spannung am Kondensator linear mit der Zeit steigt. Außerdem ist man unabhängig von zufälligen Spannungsschwankungen der Stromquelle.

Die charakteristischen Daten einer Glimmröhre, Zündspannung V_z und Löschspannung V_0, hängen von der Art der Gasfüllung, vom Gasdruck und vom Elektrodenmaterial ab. Untersuchungen der Intermittenzen sind mit verschiedenen Gasen gemacht worden. Auf Anregung von Nernst untersuchte Schallreuter (7) die Intermittenzen in Entladungsröhren, die mit Edelgasen oder Gemischen derselben gefüllt waren. Der Vorteil der Anwendung von Edelgasen liegt in der niederen Zündspannung, die bei 10 mm Gasdruck etwa 180 Volt beträgt und deshalb die Verwendung am normalen Lichtnetz mit 220 Volt gestattet. Schallreuter fand, daß Intermittenzen in Helium die größte Energie ergaben, doch lassen sich auch die handelsüblichen Glimmlampen mit einer Füllung von Neon und Helium (3 : 1) mit gutem Erfolg verwenden.

Die Frequenz der Intermittenzen wurde von Righi (8) berechnet, nachdem schon Hittorf qualitativ die Abhängigkeit der Frequenz vom Vorschaltwiderstand und dem der Entladungsröhre parallel geschalteten Kondensator erkannt hatte.

Auf einfacherem Wege kam Schallreuter zu dem gleichen Ergebnis wie Righi. Er fand für die Ladedauer

$$(1) \qquad T_1 = W \cdot C \cdot \ln \frac{E - V_0}{E - V_s}$$

und für die Entladungsdauer

$$T_2 = W' \cdot C \cdot \ln \frac{V_s}{V_0}.$$

W' bedeutet den Mittelwert des Widerstandes der Entladungsröhre. Während T_2 bei nicht zu schnellen Intermittenzen ist $T_1 \gg T_2$, so daß man mit genügender Genauigkeit die Frequenz $f = 1/T_1$ setzen kann. Wird der Kondensator durch den konstanten Sättigungsstrom einer Glühkathodenröhre aufgeladen, so erhält man für die Aufladezeit

$$(1\,\mathrm{a}) \qquad T_1 = \frac{C}{i_s} \cdot (V_s - V_0),$$

wobei i_s den Sättigungsstrom bedeutet.

Die mit Hilfe obiger Formeln berechneten Frequenzen stimmen jedoch nur sehr ungenau mit den tatsächlich gemessenen Frequenzen überein. Sie sind um so ungenauer, je kleiner die Parallelkapazität gewählt wird und je höher die Frequenz ist. Die Abweichungen betragen bis zum fünffachen Wert der tatsächlichen Frequenzen. Penning mißt nun die tatsächlich an der Glimmlampe auftretenden Maximal- und Minimalspannungen, $V_{\max}$ und $V_{\min}$. Setzt man die Werte für die Maximal- und Minimalspannungen an Stelle der statisch ermittelten Werte V_s und V_0 in Gleichung (1) ein, so erhält man eine bedeutend bessere Übereinstimmung der gemessenen und der berechneten Frequenzen. Doch hinterläßt auch diese Korrektion immer noch einen Fehler, der etwa 10 Proz. betragen kann. Er rührt von der Vernachlässigung der Entladungszeit her, die rechnerisch aber kaum richtig zu erfassen ist.

Meßreihen über Maximalspannungen sind auch schon von Geffken aufgenommen worden, ohne sie allerdings zur Frequenzberechnung heranzuziehen. Sein Interesse galt einer andern Erscheinung der Glimmentladung. Geht man durch Vergrößern des Sättigungsstromes zu höheren Frequenzen über, so reißen bei einer ganz bestimmten Stromstärke, dem Reißpunkt, die Intermittenzen ab. Es bildet sich eine stabile Entladung aus. Des öfteren tritt auch eine andere Form der intermittierenden Entladung auf, die sich im Kopfhörer durch ein angenehmes melodisches Tönen bemerkbar macht. Verkleinert man nun wieder die Stromstärke, so setzen die Intermittenzen bei einem ganz bestimmten Strom, der kleiner als der des Reißpunktes ist, ein, dem Springpunkt. Die Größe der charakteristischen Stromstärken hängt in gewisser Weise von der Parallelkapazität ab.

Um den Vorgang in einer Schaltung, die zur Erzeugung von Wechselströmen dient, klarzumachen, wird oft das den Wechselstrom erzeugende Glied (Elektronenrohr, Lichtbogen) mit einem Schalter verglichen, der durch die Vorgänge in dem durch Selbstinduktion und Kapazität gebildeten frequenzbestimmenden Kreis trägheitslos gesteuert wird. Dieser Vergleich mag einschränkungslos für das Elektronenrohr gelten, auch zum Teil für die Bogenlampe. Eine Übertragung auf die Vorgänge bei der Glimmlampe ist aber nicht möglich. Die Leitfähigkeit der Glimmlampe folgt den Spannungsschwankungen des Kondensators durchaus nicht trägheitslos, so daß umgekehrt die Kondensatorspannung von der zeitlichen Einstellung des Leitvermögens der Glimmlampe abhängt. Es ist deshalb nicht richtig, wie schon Valle (9) gezeigt hat, die Bezeichnungsweise der Schwingungen des Poulsenschen Lichtbogens auf die Glimmlichtintermittenzen anzuwenden. In Anlehnung an die Bezeichnungsweise von Valle sollen die Intermittenzen, bei denen der Strom durch die Glimmlampe zeitweise Null ist, d. h. die normalerweise auftretenden Intermittenzen, als Intermittenzen 1. Art bezeichnet werden. Die bei gewissen Stromstärken auftretenden Intermittenzen, bei denen ein sehr kleiner Wechselstrom einem konstanten Gleichstrom überlagert ist, werden Intermittenzen 2. Art genannt.

§ 2. Eignung der Glimmlampen zur Erzeugung von Intermittenzen. Vorsichtsmaßregeln

Zur Untersuchung wurden die handelsüblichen Glimmlampen benutzt, die von Osram und Pintsch hergestellt werden. Sie enthalten ein Gasgemisch von Neon und Helium (3:1). Die Elektroden sind aus Eisen. Als besonders günstig zur Erzeugung von Intermittenzen erwiesen sich alle die Lampen, bei denen die Anode ein wenig kleiner war als die Kathode. Derartige Lampen hatten einen besonders großen Frequenzbereich. Sehr geeignet war die Mikrophonspeiselampe von Pintsch. Die Anode ist eine etwa 12—15 qcm große Platte, die von dem U-förmig gebogenen Kathodenblech umgeben wird. Ebenso war eine andere Lampe derselben Firma zu benutzen, bei der die Anode aus einem etwa 3 qcm großen runden Blech bestand, und die Kathode durch einen spiralförmig gewundenen Draht gebildet wurde. Die Spirallampe von Osram war infolge ihres symmetrischen Aufbaues für diesen Zweck nur wenig geeignet. Ebenso waren Lampen, die sehr unsymmetrisch gebaut waren, wie die Buchstabenlampen von Pintsch, nicht verwendbar.

Von merklichem Einfluß auf die Meßergebnisse war die Beleuchtung im Laboratorium. Starkes Tageslicht setzte die Zündspannung um mehrere Volt herab. Es war deshalb notwendig, die Glimmlampen in schwarzes lichtundurchlässiges Papier einzuhüllen.

Bei Änderung des Ladestromes oder der Kapazität dauerte die Einstellung auf die neue Frequenz oft mehrere Sekunden. Man muß diese Erscheinung auf Erwärmung der Elektroden zurückführen. Diese Erwärmung wird von der durchgeschickten Elektrizitätsmenge abhängen. Bei einer Frequenzänderung muß sich ein neuer Gleichgewichtszustand herausbilden. Dieser Vorgang kann einige Sekunden in Anspruch nehmen. Deshalb mußte bei jeder Messung bei Änderung der Frequenz erst einige Zeit gewartet werden.

Alle zur Erzeugung von Intermittenzen geeigneten Glimmlampen verhielten sich in den Messungen gleichartig. Deshalb sind in Tabellen und Kurven nur die gemessenen Werte der Spiralplattenlampe von Pintsch mitgeteilt. Die Kapazität dieser Lampe mit ihren Zuleitungen wurde zu 60 cm bestimmt. Die charakteristischen Daten dieser Lampe sind:

$$\text{Zündspannung } V_z = 180 \text{ Volt,}$$
$$\text{Löschspannung } V_0 = 155 \text{ Volt.}$$

§ 3. Der Intermittenzbereich

Zunächst war es notwendig, den Bereich festzustellen, in dem Intermittenzen möglich sind. Wenn der Kondensator C

(Fig. 2) durch einen sehr kleinen Strom i_s aufgeladen wird, so erzeugt die Lampe sehr langsame Intermittenzen. Verstärkt man i_s durch stärkere Heizung der Glühkathodenröhre K, so nimmt die Frequenz zu, bis bei einer bestimmten Stromstärke die intermittierende Entladung in eine kontinuierliche umspringt, unter Umständen unter Zwischenschaltung eines sehr kleinen Gebietes von Intermittenzen 2. Art, die aber nicht immer zu erhalten sind. Den Grenzpunkt nennt man den Reißpunkt. Bei Verringerung von i_s setzen dann im Springpunkt die Intermittenzen wieder ein. Das Vorhandensein von Intermittenzen wurde durch das Tönen eines in den Kondensatorkreis geschalteten Telephons bestimmt. Die Stromstärke i_s wurde mit einem Drehspulinstrument gemessen. Als Kapazität wurden Paraffinkondensatoren benutzt, die auf eine Durchschlagsfestigkeit von 300 Volt geprüft waren. Ihre Kapazität konnte sprungweise verändert werden. In der nachstehenden Tabelle und in der graphischen Darstellung sind die Ergebnisse der Messung des Intermittenzbereiches verzeichnet.

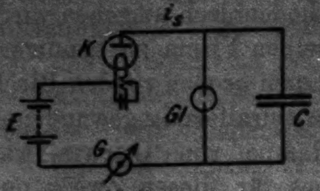


Fig. 2

Tabelle 1

Parallelkapazität in cm	60	550	1080	2400	3500	5200	11000	20000
Reißstromstärke in mA	0,1	0,32	0,43	0,68	0,79	0,98	1,25	1,47
Springstromstärke „ „	0,05	0,24	0,28	0,31	0,32	0,34	0,35	0,42

Parallelkapazität in cm	24000	27000	30000	35000	37000	39000	40000
Reißstromstärke in mA	1,47	1,46	1,43	1,4	1,35	1,34	1,33
Springstromstärke „ „	0,44	0,44	0,44	0,45	0,45	0,45	0,45

Man erkennt, daß die Kurve der Reißpunkte zunächst von der Kapazität abhängt. Dies Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Stabilitätskriterien von Dällenbach. Bei etwa 20000 cm Kapazität erreicht die Kurve ein Maximum. Darauf sinkt sie etwas und schmiegt sich in ihrem weiteren Verlauf an die Gerade i_0 an. Wie weiter unten (Fig. 5) ersichtlich ist, stellt i_0 den tiefsten Punkt auf der statischen Charakteristik der Glimmlampe dar. Die Erscheinung, daß in einem Teil der Reißkurve die Stromstärken größer als i_0 sind, läßt sich vielleicht durch Verzögerungen in der Glimmentladung erklären. Für sehr kleine Kapazitäten nähert die Reißkurve sich dem Nullpunkt. Dies ist wichtig, da man so stabile Meßpunkte zur Aufnahme der statischen Charakteristik in fallendem Gebiet erhält. Praktisch ist eine Grenze durch die Eigenkapazität der Glimmlampe und ihrer Zuleitungen gegeben, die bei der benutzten Lampe etwa 60 cm betrug.

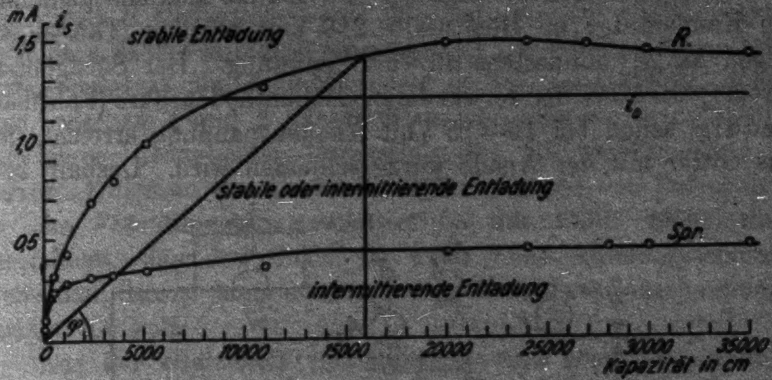


Fig. 3

Die Kurve der Springpunkte ist unabhängig von der Kapazität. Nur im Bereich sehr kleiner Ströme wächst sie mit der Kapazität.

Ein eindeutiger Bereich von Intermittenzen 2. Art konnte nicht festgestellt werden, da eine ganz geringe Änderung der Stromstärke die Intermittenzen 2. Art zum Erscheinen oder Verschwinden brachte. Das Auftreten dieser Intermittenzen war außerdem sehr stark von äußeren Einflüssen abhängig, so daß selbst bei völlig ungeänderten Versuchsbedingungen ihr Erscheinen völlig unbestimmbar war.

§ 4. Aufnahme der statischen Charakteristik

Die Schaltung, die später in § 6 auch zur Aufnahme der Kurven der Maximal- und Minimalspannungen bei verschiedenen Frequenzen benutzt wird, dient auch zur Aufnahme der statischen Charakteristik. Denn die Gleichheit oder Ungleichheit von Maximal- oder Minimalspannung bietet den besten Anhaltspunkt, ob Intermittenzen auftreten oder nicht. Die Schaltung ist bereits von Penning angegeben worden. Der Kondensator C (Fig. 4) wird durch den Sättigungsstrom i_s der Glühkathodenröhre K_1 aufgeladen. Als Stromquelle dient eine Akkumulatorenbatterie von 240 Volt. Da die Maximalspannung am Kondensator im Höchstfalle 210 Volt erreicht (Tab. 4), so liegen an K_1 mindestens 30 Volt Spannung. Der Sättigungsstrom i_s wird bei der verwendeten Glühkathodenröhre (Fabrikat Seddig) schon bei 10—15 Volt Anodenspannung erreicht, da das Gitter mit der Anode kurzgeschlossen wird. Deshalb befindet man sich bei allen vorkommenden Spannungsschwankungen im Sättigungsgebiet, kann also i_s als in weiten Grenzen konstant annehmen. Eine Schätzung der geringen tatsächlich vorhandenen Schwankungen erhält man dadurch, daß ein in Serie geschalteter hochempfindlicher Kopfhörer von Telefunken H einen leisen Ton hören läßt. Durch Vergleich läßt sich feststellen, daß die Tonstärke einem Wechselstrom von ungefähr 10^{-6} A entspricht. Hieraus kann also der Schluß gezogen werden, daß die Schwankungen von i_s weniger als 10^{-6} A betragen. Die Messung der Sättigungsströme erfolgt durch ein Drehspulgalvanometer. Ein Skalenteil entspricht $0{,}33 \cdot 10^{-9}$ A. An den Klemmen der Batterie liegt ein Widerstand von 1000 Ohm, dessen Gleitkontakt A über eine Glühkathodenröhre K_2 und ein Milliamperemeter (Empfindlichkeit $0{,}16 \cdot 10^{-6}$ A

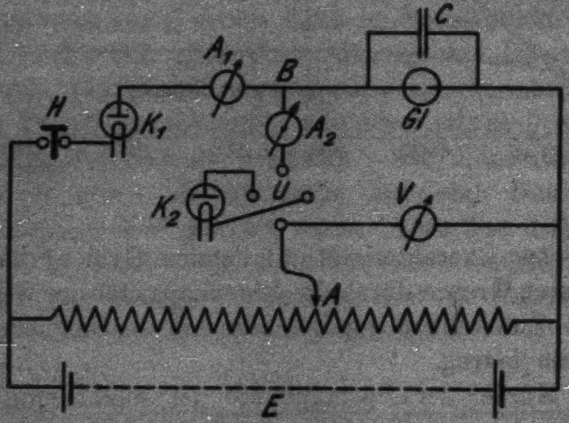


Fig. 4

pro Skalenteil) mit dem Punkt *B* verbunden ist. Ein Polwender gestattet die Röhre K_2 entweder mit der Anode oder mit der Kathode an den Gleitkontakt *A* zu legen. Liegt die Anode am Gleitkontakt, so kann man die Maximalspannungen an der Glimmlampe messen, da ein Strom durch den Brückenzweig nur dann fließt, wenn der Punkt *A* höheres Potential hat als der Punkt *B*. Liegt dagegen die Kathode am Gleitkontakt, so mißt man die Minimalspannungen an der Glimmlampe. Die Meßgenauigkeit der Anordnung ist größer als 0,5 Volt, denn eine zwischen *A* und *B* gelegte Spannungsdifferenz von 0,5 Volt ruft einen bedeutenden Ausschlag des Milliamperemeters *A* hervor. Zwischen die Anode der Röhre K_2 und den Polwender ist ein Potentiometer geschaltet (in der Figur nicht eingezeichnet), das den durch K_2 auch ohne Anodenspannung fließenden Strom kompensiert. Die Kompensationsspannung beträgt 0,8 Volt.

Aus der Gleichheit von Maximal- und Minimalspannung kann man also darauf schließen, daß die Entladung entweder kontinuierlich ist, oder daß die Spannungsschwankungen etwaiger Intermittenzen anderer Art unterhalb der Meßgenauigkeit von 0,5 Volt liegen. Während man die Intermittenzen 1. Art sowohl durch Spannungsschwankungen, als auch durch das Tönen des Kopfhörers feststellen kann, machen sich die Intermittenzen 2. Art nur durch einen leisen, sehr angenehmen Ton im Kopfhörer bemerkbar.

Die Kapazität *C* besteht nur aus der Kapazität der Elektroden gegeneinander und ihrer Zuleitungen. Sie beträgt etwa 60 cm. Das Ergebnis der Messung zeigen Tab. 2 und Fig. 5.

Tabelle 2

i	*V*	*i*	*V*	*i*	*V*	*i*	*V*	*i*	*V*
0,03	173	0,21	165	0,51	161,5	0,81	157,5	1,32	154,5
0,045	172	0,24	165,3	0,54	161	0,84	157	1,38	154,5
0,06	170	0,27	165,5	0,57	160,5	0,87	156,5	1,44	154,5
0,075	160	0,30	165	0,60	160,5	0,90	156	1,50	154,5
0,09	159	0,33	164,5	0,63	160,5	0,96	155,5	1,56	155
0,105	159	0,36	164	0,66	160	1,02	155	1,62	155,5
0,12	161	0,39	163,5	0,69	159,5	1,08	154,5	1,68	155,5
0,135	162	0,42	163	0,72	159	1,14	154,5	1,74	156
0,15	163	0,45	162,5	0,75	158	1,20	154,5	1,80	156,5
0,18	164	0,48	162	0,78	157,5	1,26	154	1,92	157,5

Das Kurvenbild zeigt zunächst einen fallenden Verlauf der Charakteristik zwischen *A* und *B*. *A* ist der erste stabile Meßpunkt, der bei möglichster Verkleinerung der Kapazität zu erhalten ist. Das Glimmlicht zeigt eine dem Strom proportionale Zunahme, und erfüllt also die Forderung des Hehlschen Gesetzes. Im Punkt *B* hindert eine sichtbare Verunreinigung der Kathode die weitere Ausbreitung des Glimmlichtes. Die Flächenhelligkeit nimmt zu, also steigt auch die Stromdichte. Dies hat zur Folge, daß der Kathodenfall anormal wird. Nach den Herwegschen Untersuchungen hat das ein

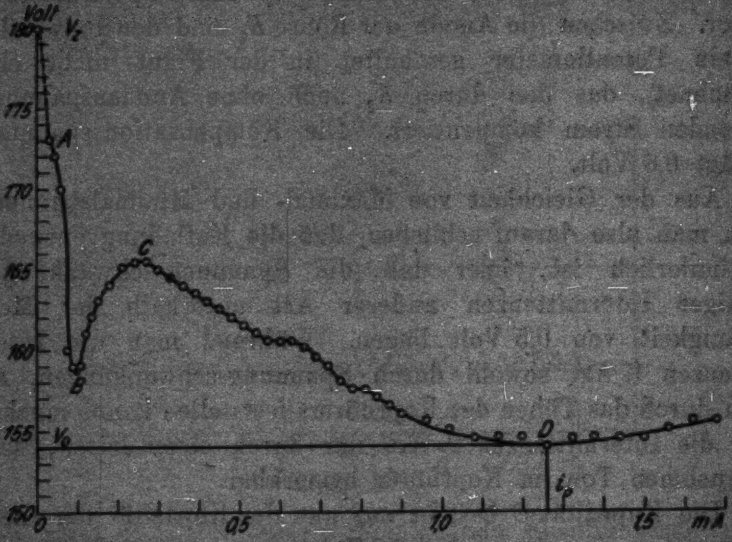


Fig. 5

Steigen der Charakteristik zur Folge, was auch tatsächlich eintritt. Die Kurve steigt von *B* bis *C*. In *C* vermag das Glimmlicht die Verunreinigung zu überspringen. Die Charakteristik ist nun wieder fallend, bis die gesamte Kathode mit Glimmlicht bedeckt ist. Dies tritt im Punkte *D* ein. Darauf steigt die Charakteristik zunächst langsam, dann aber stärker und linear mit dem Strom an.

Der Einfluß der Verunreinigungen auf der Kathode zeigt sich bei andern Glimmlampen, besonders bei den Buchstabenlampen noch stärker. Die dadurch bedingte Verzerrung der fallenden Charakteristik ist von großem Einfluß auf die Reinheit der Intermittenzen und führt leicht zur Verwechslung mit Intermittenzen anderer Art, während es sich in Wirklichkeit um normale Intermittenzen handelt, bei denen aber nur ein Teil der Charakteristik durchlaufen wird, und bei denen die Entladung im ersten Minimum der Charakteristik abreißt.

§ 5. Die Bedeutung der fallenden Charakteristik

Man muß sich die Erzeugung eines Wechselstromes mit Hilfe einer Gleichstromquelle so vorstellen, daß ein Glied der Schaltung in der Lage ist, die Umformung von Gleichstrom in Wechselstrom vorzunehmen. Dieses Glied muß also Gleichstromenergie verbrauchen und Wechselstromenergie abgeben. Das Produkt aus dem Quadrat des Wechselstromes und dem Widerstand des Umformergliedes muß dann negativ sein:

$$i^2 \cdot W' < 0 .$$

Damit ergibt sich für das Glied die Forderung: $\frac{\partial e}{\partial i} < 0$, die der Forderung einer fallenden Charakteristik des Gliedes entspricht. Die Bedingung fällt also mit der **Kaufmannschen** Stabilitätsbedingung zusammen.

Man kann erkennen, daß bei der Glimmlampe die Bedingung erfüllt ist, auch wenn man nicht den genauen Verlauf der Charakteristik kennt. Denn die Eigenschaft der Glimmentladung bei einer bestimmten Spannung, der Zündspannung, einzusetzen und bei der Löschspannung, die niedriger als die Zündspannung ist, abzureißen, kennzeichnet vollauf das Wesen der fallenden Charakteristik. Nach Erreichen der Zündspannung wächst der Strom von Null an, und ebenso hat er im Augenblick des Erlöschens einen Wert, der sicher nicht Null ist. Auf Grund der Kenntnis der Charakteristik (Fig. 5) können wir also annehmen, daß die Entladung im Punkt V_s einsetzt, daß die Charakteristik über A, B, C bis $D = V_0$ durchlaufen wird, und daß hier im tiefsten Punkt die Entladung abreißt. Über diesen Verlauf der Partialentladung scheint in der Literatur noch Unklarheit zu herrschen. Eine verbreitete Ansicht ist die, daß die Entladung im Punkt A (Fig. 6) des ansteigenden Teiles der Charakteristik bei der Spannung V_s einsetzt, dann in Pfeilrichtung die Kurve durchläuft und beim Punkt C, der der Ladestromstärke entspricht, abreißt. Nach dieser Erklärung müßte also in der Glimmlampe ein maximaler Glimmstrom i_A nachweisbar sein. Die im folgenden beschriebenen Messungen zeigen, daß dies in weiten Grenzen nicht der Fall ist, und daß die maximalen Glimmströme wohl funktionell mit den Maximalspannungen zusammenhängen, aber nicht Werte haben, die den Spannungen auf der Charakteristik entsprechen.

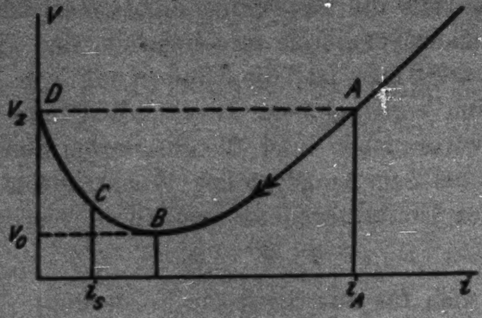


Fig. 6

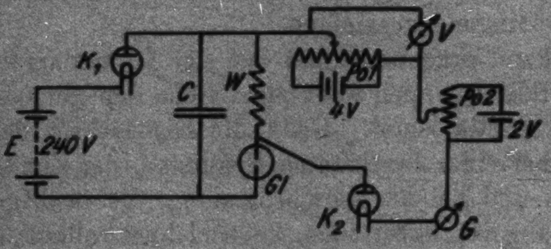


Fig. 7

Zur Messung dient eine Röhrenkompensationsschaltung nach Spiller. Die Anordnung zeigt Fig. 7. Im Zweig der Glimmlampe liegt ein Widerstand *W* von 1000 Ohm, dessen Einfluß auf Frequenz und Art der Intermittenzen unmerklich ist. Dieser Widerstand liegt außerdem im Anodenkreis einer Elektronenröhre K_2. Der durch die Glimmströme erzeugte Spannungsabfall liegt als Anodenspannung an der Elektronenröhre. Diese Spannung wird durch ein Potentiometer Po_1 kompensiert. (Das Potentiometer Po_2 dient zur Kompensation des Nullstromes). Man kompensiert zunächst zuviel, so daß das Galvanometer *G* keinen Ausschlag zeigt. Dann reduziert man die Kompensationsspannung, bis das Galvanometer einen Ausschlag anzeigt. Dann ist die Kompensationsspannung gleich dem maximalen Spannungsabfall am Widerstand. Hieraus berechnet sich der maximale Glimmstrom. In Tab. 3 sind die maximalen Glimmströme in Abhängigkeit vom Sättigungsstrom i_s und Kapazität C verzeichnet. Fig. 3 bringt das Ergebnis in graphischer Darstellung.

Tabelle 3

i_s und i_{max} in mA

i_s	C=1030 cm	C=2400 cm	C=3500 cm	C=5200 cm	C=11000 cm
0,03	1,4	1,8	1,95	2,0	—
0,06	1,73	2,3	2,4	2,5	2,8
0,09	2,13	2,7	2,8	2,9	—
0,12	2,2	2,9	3,0	3,6	4,4
0,15	2,4	3,0	3,2	3,7	—
0,18	2,6	3,2	3,5	3,8	5,0
0,21	2,8	3,5	3,7	4,0	—
0,24	2,9	3,6	3,9	4,4	5,6
0,27	2,85	3,8	4,1	4,7	—
0,30	2,8	4,0	4,4	4,8	6,0
0,33	2,7	4,2	4,6	5,0	—
0,36	2,5	4,2	4,7	5,2	6,2
0,39	0,39	4,1	4,8	5,3	—
0,42		4,0	5,0	5,6	6,4
0,45		3,9	5,0	5,7	—
0,48		3,8	5,0	5,7	6,6
0,51		3,7	4,9	5,8	—
0,54		3,5	4,7	5,7	7,2
0,57		0,58	4,7	5,7	—
0,60			4,6	5,6	7,2
0,63			4,4	5,5	—
0,66			4,2	5,4	7,6
0,69			4,0	5,2	—
0,72			3,6	5,2	7,6
0,75			3,5	5,1	—
0,78			0,8	4,9	7,2
0,81				4,8	—
0,84				4,6	7,2
0,87				0,89	—
0,90					7,0
0,93					—
0,96					6,4
0,99					—
1,02					6,0
1,05					—
1,08					1,2

Die Kurven zeigen einen Verlauf, der dem Verlauf der Kurven für die Maximalspannungen (Fig. 10) ähnlich ist. Maximalspannung und Maximalstrom zeigen aber keine Übereinstimmung in Hinsicht auf die statische Charakteristik. Die Größe des Maximalstromes scheint von der Größe der pro Partialentladung durchgeschickten Elektrizitätsmenge abzuhängen. Für sehr kleine Kondensatorladeströme i_s laufen die verschiedenen Kurven in einem Punkt zusammen, der dem Strom i_0 im tiefsten Punkt der Charakteristik entspricht.

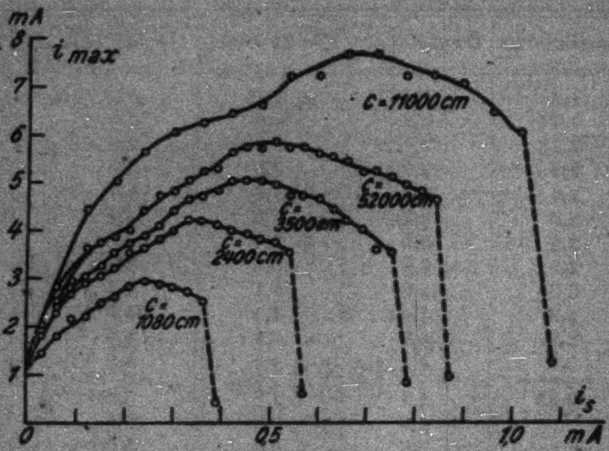


Fig. 8

Wenn man bedenkt, daß der Maximalstrom von der Elektrizitätsmenge, die durchgeschickt wird, abhängt, und daß die Glimmlampe zu Beginn der Entladung nicht wissen kann, welche Elektrizitätsmenge sie zu bewältigen haben wird, so muß man zu dem Schluß kommen, daß das Maximum des Glimmstromes erst am Ende der Partialentladung eintritt. Damit ist aber bewiesen, daß die Charakteristik (Fig. 5) im Sinne $V_s A B C D$ durchlaufen wird. Ein Kriterium für die Genauigkeit der Messungen liefert die Glimmstromstärke nach Übergang in eine kontinuierliche Entladung. Sie muß gleich dem Sättigungsstrom i_s sein.

§ 6. Maximal- und Minimalspannungen

Die Aufnahme der Kurven der am Kondensator tatsächlich auftretenden größten und kleinsten Spannungen, $V_{\max}$ und

$V_{\min}$, erfolgte mit der Schaltung, die von Penning stammt, und in § 4 ausführlich beschrieben ist.

Trotz möglichster Ausschaltung aller fremden Einflüsse sind Abweichungen an Werten gleicher Messungen nicht zu vermeiden gewesen. Selbst wenn Vorsorge gegen alle möglichen störenden Einflüsse, wie Tageslicht, Temperaturunterschiede, getroffen war, so ergaben sich beispielsweise bei Messung der statischen Zündspannung Abweichungen bis zu 2 Volt. Die mitgeteilten Werte in den Tabellen stellen Mittelwerte aus einer größeren Anzahl von Versuchsreihen dar.

Die Spannungen sind sowohl in Abhängigkeit vom Kondensatorladestrom i_s und der Kapazität C, als auch in Abhängigkeit des vom Telephon erzeugten Tones, bzw. der Intermittenzdauer T und der Kapazität C gemessen worden.

Die Feststellung der Tonhöhen erfolgte durch ein Monochord und mit Hilfe von Stimmgabeln. Die Tonhöhe der Intermittenzen wurde so lange geändert, bis die Tonschwebungen mit dem Monochord verschwanden. Eine Vorstellung von der beim Vergleich mit dem Monochord erhaltenen Genauigkeit mag folgender Nebenversuch geben: Das Monochord war durch Vergleich mit einer Stimmgabelnormale auf den Kammerton $a_1 = 435$ Schwingungen pro Sekunde gestimmt. Durch Unterteilung wurde der Ton cis = 2192 Schwingungen/Sekunde gefunden. Dieser Ton wurde mit dem einer Stimmgabel von 2200 Schwingungen/Sekunde verglichen. Man hörte 4 Schwebungen pro Sekunde, so daß der Fehler nur 0,2 Proz. betrug. Bei tieferen Tönen ist die Genauigkeit naturgemäß größer, bei höheren geringer.

Nimmt man an, daß das Einsetzen der selbständigen Glimmentladung immer bei dem gleichen Potential, der statischen Zündspannung V_s erfolgt, so läßt sich das Auftreten von höheren Spannungen durch Verzögerung des Einsetzens der Glimmentladung erklären. Da der Glimmstrom von einem sehr kleinen Strom, dem Strom der durch äußere Einflüsse hervorgerufenen unselbständigen Entladung, an bis zu seinem Maximalwert ($i_{\max} > i_s$) anwächst, so wird während einer bestimmten Zeit zu Beginn der Entladung der Glimmstrom kleiner als der Ladestrom i_s sein. Während dieser Zeit wird die Spannung am Kondensator weiter steigen. Nimmt man zu-

Tabelle 4

C in cm		550			1080			2400			5200			11000		
f	T	i_s	V_{max}	V_{min}	i_s	V_{max}	V_{min}	i_s	V_{max}	V_{min}	i_s	V_{max}	V_{min}	i_s	V_{max}	V_{min}
	$\cdot 10^{-2}$ sec															
a_1	0,2300	0,038	191	118	0,05	191	122	0,09	191	128	0,13	192	131	0,34	194	140
h	0,2048	0,04	—	118	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,39	195	140
cis	0,1828	0,042	193	118	0,06	194	122	—	—	—	0,23	195	131	0,47	197	140
d	0,1724	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,52	198	140
e	0,1536	0,045	194	118	0,08	196	122	—	—	—	0,31	198	131	0,59	200	140
fis	0,1368	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,33	199	131	0,68	200	140,5
gis	0,1218	0,055	—	118	—	—	—	—	—	—	0,38	200	131	0,79	200	141
a_2	0,1150	0,06	198	118	0,1	199	122	0,22	200	128	0,41	201	132	0,84	199,5	142
h	0,1024	0,07	200	118	0,12	200	122	—	—	—	0,47	202	132,5	0,92	198	143
cis	0,0914	0,08	201,5	117,5	0,13	202,5	122	0,29	202,5	128	0,54	202	132,5	1,03	195	144
d	0,0862	0,09	202,5	—	0,15	203	122	—	—	—	0,58	202	133	1,07	192	145
e	0,0768	0,1	204	117,5	0,16	205	122	0,35	205	128	0,65	202	134	1,10	190	146
fis	0,0684	0,11	207	117,5	0,19	207	122	0,39	206	128,5	0,72	200	135			
gis	0,0609	0,13	208,5	117	0,22	208	122	0,45	204	129	0,82	197	136			
a_3	0,0575	0,14	209	117	0,23	208	122	0,49	203	130	0,87	195	137			
h	0,0512	0,16	210	117,5	0,26	208	122	0,51	202	130	0,93	193	139			
cis	0,0457	0,2	210	118	0,3	206	123,5	0,59	198	131,5						
d	0,0431	0,21	209	119	0,32	204	124,5	0,63	197	133						
e	0,0384	0,23	208	120	0,36	202	126	0,68	192	135						
fis	0,0342	0,25	206	121	0,38	199	127									
gis	0,0305	0,27	203	123	0,4	192	128									
a_4	0,0287	0,3	200	125	0,43	186	129									
h	0,0256	0,32	195	130												
cis	0,0228	0,34	186	—												

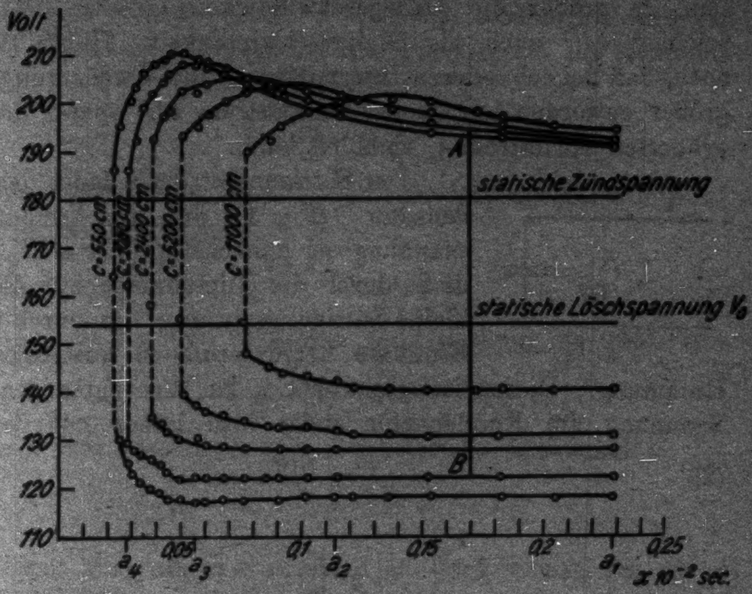


Fig. 9

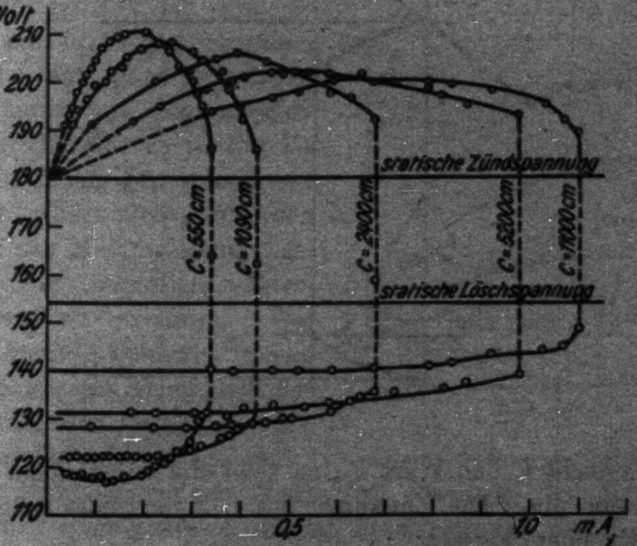


Fig. 10

nächst bei langsamen Intermittenzen an, daß die Glimmstromentwicklung und damit die Verzögerungszeit unabhängig von der Frequenz ist, so wird die Maximalspannung um so größer sein, je größer die Ladegeschwindigkeit i_s/C ist. Man bezeichnet i_s/C auch als Gleitgeschwindigkeit. Hierzu kommt noch, daß bei schnelleren Intermittenzen die Verzögerung etwas größer geworden ist, da der Glimmstrom erst später den vergrößerten Ladestrom i_s einholen kann.

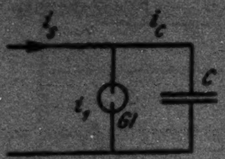


Fig. 11

Der Sättigungsstrom i_s ladet den Kondensator C (Fig. 11) auf. Die Kondensatorspannung sei zunächst kleiner als V_z. Dann fließt durch die Glimmlampe nur der sehr kleine Sättigungsstrom i_1 der durch äußere Einflüsse hervorgerufenen unselbständigen Entladung. Dieser ist gegenüber i_s zu vernachlässigen. Die Spannung am Kondensator steigt also linear mit der Zeit

$$V = \frac{i_s \cdot t}{C}. \tag{2}$$

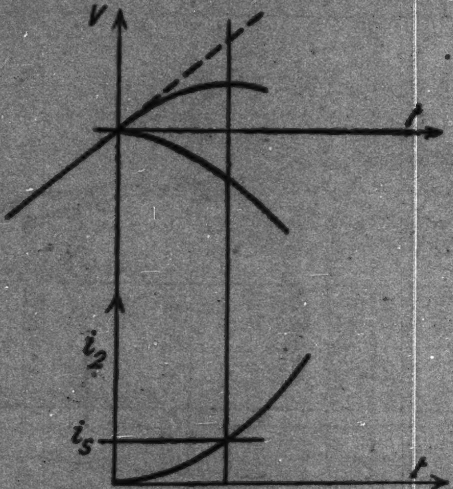


Fig. 12

Erreicht V den Wert V_z, so setzt die selbständige Glimmentladung ein. Die Zunahme des Glimmstromes möge nach dem Exponentialgesetz

$$i_2 = i_1 \cdot e^{\alpha t} \tag{3}$$

erfolgen. Hierin bedeutet α eine Funktion der Elektrodenspannung. t wird vom Erreichen der Zündspannung V_z an gerechnet. Der Kondensator wird einerseits durch i_s aufgeladen, andererseits durch i_2 entladen. Solange $i_2 < i_s$ ist, steigt die Kondensatorspannung an. Sie erreicht ihr Maximum für $i_2 = i_s - i_1 \cdot e^{\alpha t}$, also zur Zeit

$$t = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln \frac{i_s}{i_1}. \tag{4}$$

Der Spannungsanstieg am Kondensator ist gegeben durch

$$V = V_z + \frac{1}{C}\left[i_s \cdot t - \int_0^t i_1 \cdot e^{\alpha t}\, d t\right]. \tag{5}$$

Durch Integration und Einsetzen von Gleichung (4) erhält man

$$V_{\max} = V_z + \frac{1}{C \cdot \alpha}\left[i_s \cdot \ln \frac{i_s}{i_1} - i_s + i_1\right]. \tag{6}$$

Da $i_1 \ll i_s$ ist, kann man i_1 vernachlässigen und erhält:

$$V_{\max} = V_z + \frac{i_s}{C \cdot \alpha}\left(\ln \frac{i_s}{i_1} - 1\right). \tag{7}$$

Nimmt man an, daß α genau so stark wächst wie i_s, so stellt die Gleichung (7) eine Kurvenschar für $V_{\max} = f(i_s)$ mit dem Parameter C dar (Fig. 13). Trotz des primitiven Ansatzes zeigt sich eine ganz gute Übereinstimmung mit dem steigenden Teil der Kurven in Fig. 10.

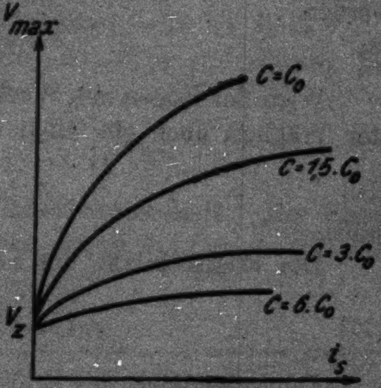


Fig. 13

Die bisherigen Annahmen genügen aber nicht, um den Verlauf der Maximalspannungskurven für schnellere Intermittenzen zu erklären. Wir wollen deshalb zunächst unsere Glimmlampe im Augenblick des Erlöschens der vorhergehenden Partialentladung betrachten. Im Augenblick des Erlöschens hat der Glimmstrom sein Maximum. Dadurch, daß die Spannung unter einen gewissen Betrag, die Löschspannung V_e, sinkt, hört nur die Neuerzeugung von Ionen durch Stoß auf. Die vorhandenen Ionen verschwinden nun in mannigfacher Weise. Ein Teil wird durch die Spannung an die Elektroden getrieben. Ein anderer Teil verschwindet durch Rekombination. Die Form dieses Abklingstromes ist von **Penning** durch zeichnerische Verwertung seiner Meßergebnisse festgestellt worden. Nun hängt aber Zündspannung und Verzögerungszeit (Zeit, bis der Glimmstrom gleich dem Ladestrom ist) von der Anzahl der vorhandenen Ionen ab. Je mehr Ionen vorhanden sind, desto geringer ist die Zündspannung und desto kleiner ist die Verzögerungszeit. Der Nachweis läßt sich leicht durch Änderung der Fremdionisierung erbringen. Es herrschen also ähnliche Verhältnisse wie beim Funkenpotential und beim Lichtbogen. Deshalb ist eine Betrachtung der Vorgänge im Lichtbogen, wie sie von Simon (10) und K. W. Wagner (11) behandelt worden sind, von Nutzen.

Der Widerstand des Lichtbogens ist funktionell von einem den Energieinhalt des Lichtbogens kennzeichnenden Parameter S abhängig

$$\frac{e}{i} = \varphi(S). \tag{8}$$

Ein Teil der Energie geht als Licht oder Wärme für den Bogen verloren und muß durch elektrische Energie ersetzt werden.

$$e \cdot i = W \cdot S. \tag{9}$$

Wird der Bogen mit Wechselstrom gespeist, so tritt infolge der Trägheit noch ein Glied

$$e \cdot i = L \frac{dS}{dt} \tag{10}$$

hinzu.

Die Energiebilanz des Lichtbogens lautet also:

$$e \cdot i = W \cdot S + L \frac{dS}{dt}. \tag{11}$$

Im Augenblick des Erlöschens hört nun aber die Energiezufuhr auf. Es gilt dann

$$W \cdot S + L \frac{dS}{dt} = 0. \tag{12}$$

Die Lösung dieser Gleichung lautet

$$S = S_0 \cdot e^{-\frac{W}{L} \cdot t}. \tag{13}$$

S_0 kennzeichnet also den Zustand des Lichtbogens im Augenblick des Erlöschens.

Für die Zündspannung des Lichtbogens gelten nun die Bedingungen:

1. Im Augenblick des Erlöschens ($t = 0$) ist $E_s' = 0$.

2. Nach langer Zeit ($t = \infty$) ist $E_s' = E_s$, gleich der statischen Zündspannung.

Eine Gleichung, die diesen Bedingungen genügt, ist:

$$E_s' = \frac{E_s \cdot S_a}{S_a + S}.$$

S_a ist eine Konstante, die die Schnelligkeit der Zunahme von E_s' mit der Abnahme von S kennzeichnet. Durch Einsetzen von Gleichung (13) erhält man dann die Gleichung für die „Zündcharakteristik".

$$(14) \qquad E_s' = \frac{E_s \cdot S_a}{S_a + S_0^{-\frac{W}{L} \cdot t}}.$$

Diese Gleichung läßt sich durch sinngemäße Übertragung unter Verwendung der speziellen Bedingungen für den Anstieg der Zündcharakteristik der Glimmlichtintermittenzen verwerten.

Die Bedingungen sind:

1. Im Augenblick des Erlöschens ($t = 0$) ist $V_s' = V_0$.

2. Nach langer Zeit ($t = \infty$) ist $V_s' = V_s$. Diesen Bedingungen genügt die Gleichung

$$(15) \qquad V_s' = \frac{(V_s + V_0) \cdot A}{A + B \cdot e^{-\beta t}} + V_0.$$

Fig. 14 zeigt den Verlauf der Zündcharakteristik. Der Spannungsanstieg am Kondensator wird durch die Gerade OZ dargestellt. Im Schnittpunkt Z tritt die Zündung ein. Je größer die Parallelkapazität C ist, desto größer ist die durch die Glimmlampe geschickte Elektrizitätsmenge, desto größer also auch der Maximalstrom (Fig. 8). Deshalb ist die Konstante B in Gleichung (15) von C abhängig. Je größer C ist, desto flacher verläuft die Zündcharakteristik, und für um so langsamere Intermittenzen setzt

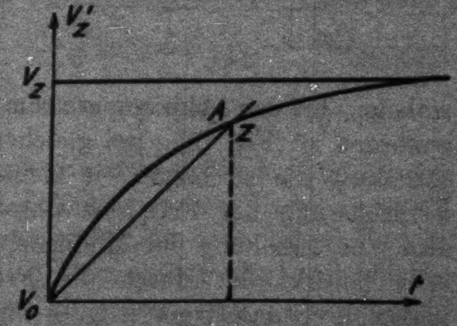


Fig. 14

die Wirkung des Abklingungsstromes ein. Dieser Einfluß der Kapazität ist in Fig. 9 gut zu sehen.

Die Erklärung des Verlaufes der Minimalspannungskurven ist z. T. schon von Penning gegeben worden. Bei langsamen Intermittenzen verlaufen die Kurven unabhängig von der Frequenz. Je kleiner die Parallelkapazität ist, desto tiefer liegt die Kurve unter der statischen Löschspannung. Der Kondensator C wird durch den Abklingungsstrom nur so lange entladen, bis der Abklingungsstrom kleiner als der Ladestrom i_s geworden ist (Fig. 15). Bei gleicher Frequenz dauert die Nachentladung um so länger, je kleiner i_s, also auch C ist. Bei Vergrößerung der Frequenz durch Vergrößern von i_s müßte also eine Erhöhung der Minimalspannung eintreten. Andererseits bewirkt der durch die Frequenzerhöhung vergrößerte maximale Glimmstrom (Fig. 8) eine Vergrößerung der Nachentladezeit, also eine Herabsetzung der Minimalspannung (Fig. 16).

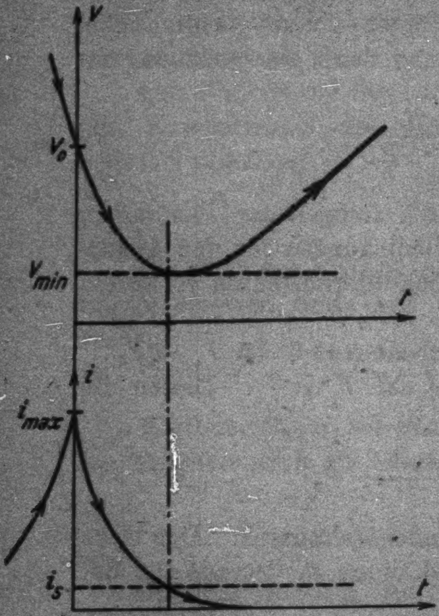


Fig. 15

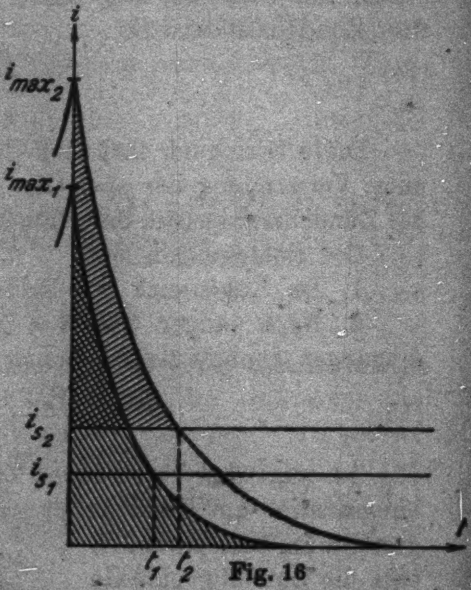


Fig. 16

Diese beiden Einflüsse scheinen sich innerhalb der Meßgenauigkeit das Gleichgewicht zu erhalten, das nur bei sehr kleinen Parallelkapazitäten nicht völlig zu sein scheint. Hier zeigen die Kurven einen unregelmäßigen Verlauf, der unabhängig von etwa vorhandenen Unregelmäßigkeiten der Messung ist.

Im Gebiet schnellerer Frequenzen, bzw. größerer Sättigungsströme, zeigen die Kurven einen steigenden Verlauf. Die maximalen Glimmströme werden kleiner (Fig. 8), es überwiegt also mehr und mehr der Einfluß der vergrößerten Kondensatorströme. Wenn der Ladestrom so stark geworden ist, daß er schon zur Zeit $t = 0$, im Augenblick des Erlöschens, stärker ist als der Abklingungsstrom, so geht die intermittierende Entladung in die kontinuierliche über.

§ 7. Versuche zur Erweiterung des Frequenzbereichs

Die Messungen des vorigen Paragraphen zeigen, daß der Übergang der Intermittenzen zur kontinuierlichen Entladung für eine bestimmte Kapazität bei einer gewissen Frequenz und einem gewissen Kondensatorladestrom i_s vor sich geht. In Fig. 3 waren die für eine bestimmte Kapazität maximal erreichten Sättigungsströme aufgetragen.

Fig. 17 zeigt die Abhängigkeit der maximalen Frequenz von der Kapazität. Man erkennt, daß es möglich ist, durch Verkleinerung der Kapazität zu recht hohen Frequenzen zu gelangen. Diese Möglichkeit ist aber dadurch praktisch begrenzt, daß Glimmlampe und Zuleitungen eine Mindestkapazität besitzen, die bei der benutzten Lampe etwa 60 cm betrug. Mit dieser Lampe konnte bei Vermeidung aller schädlichen Nebenkapazitäten eine Maximalfrequenz von 6000 erreicht werden. Mit anderen Glimmlampen, deren Eigenkapazität geringer war, konnte die Tonhöhe bis zur Grenze der Hörbarkeit gesteigert werden.

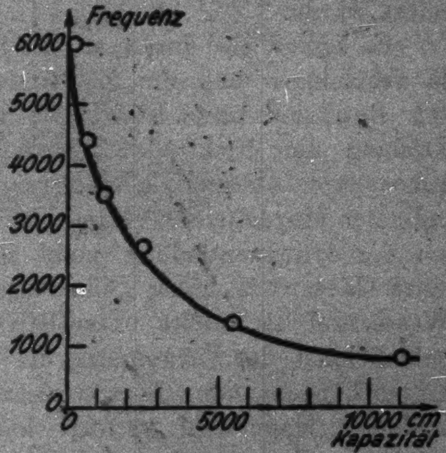


Fig. 17

Die Überlegungen des vorigen Paragraphen zeigten, daß der Grund für den Übergang in die kontinuierliche Entladung darin zu sehen ist, daß bei schnelleren Intermittenzen durch den Einfluß der Restionen die tatsächliche Zündspannung V_s' kleiner wird und beim Übergang zur kontinuierlichen Entladung gleich der Löschspannung V_0 wird. In bezug auf Fig. 14 heißt das: Der Punkt Z ist auf der Zündcharakteristik bis V_0 herabgerückt; die Gerade $V_0 Z$ ist also Tangente an der Zündcharakteristik in V_0. Die Richtung der Geraden ist uns durch $\operatorname{tg} \varphi = i_s / C$ gegeben. Es ist also möglich, die Neigung der Zündcharakteristik für eine beliebige Kapazität aus der Fig. 8 zu entnehmen.

Um nun zu größeren Sättigungsströmen und so zu höheren Frequenzen zu gelangen, muß man versuchen, die Zündcharakteristik steiler zu gestalten. Es ist das gleiche Problem, das beim schwingenden Lichtbogen von Poulsen so erfolgreich gelöst wurde.

Es kommt also darauf an, die Entionisierungszeit möglichst zu verkleinern und die Zündspannung heraufzusetzen. Die von Poulsen beim Lichtbogen angewandten Mittel waren: Kühlung der Elektroden, Einbettung in eine Wasserstoffatmosphäre, Anwendung eines transversalen oder eines longitudinalen Magnetfeldes. Eine Kühlung der Elektroden kommt bei der Glimmentladung nicht in Frage. Die Anwendung eines Gases mit hoher Diffusionsgeschwindigkeit, wie es der Wasserstoff ist, mußte unterbleiben, da man nicht der Annehmlichkeit der Verwendung der Edelgase, die in ihrer niedrigen Zündspannung liegt, verlustig gehen wollte. Ein longitudinales Magnetfeld verfolgt auch nur den Zweck, durch dauerndes Weitertreiben der Lichtbogenansatzstelle eine Abkühlung hervorzurufen. Es bleibt also das transversale Magnetfeld, das die Ionen aus dem Gebiet größter elektrostatischer Feldstärke herauszieht.

Zu den Versuchen waren die gewöhnlichen Glimmlampen nicht verwendbar, da die Elektroden aus Eisen bestehen. In liebenswürdiger Weise stellte die Osram-Gesellschaft einige Glimmlampen mit Wolframelektroden her.[1]) Die Füllung bestand aus dem technischen Neon–Heliumgemisch bei 10 mm Druck. Die Zündspannung lag unterhalb 220 Volt.

---

[1]) Für die freundliche Unterstützung meiner Versuche spreche ich Hrn. Dr. Skaupy, sowie Hrn. Dr. Ewest von der Osram-Gesellschaft meinen besten Dank aus.

Tab. 5 gibt die an dieser Speziallampe für konstante Kapazität maximal erreichbaren Sättigungsströme bei Einwirkung von Magnetfeldern verschiedener Stärke an.

Tabelle 5

i_s in mA

Kapazität in cm	Feldstärke in Gauss				
	0	1450	2900	4350	5800
100	0,225	0,225	0,225	0,250	0,280
120	0,245	0,245	0,245	0,280	0,300
140	0,270	0,275	0,280	0,315	0,340
210	0,300	0,305	0,315	0,360	0,395
320	0,330	0,340	0,345	0,365	0,400
430	0,360	0,365	0,370	0,380	0,410
540	0,365	0,375	0,385	0,390	0,420
650	0,375	0,385	0,385	0,370	0,400
760	0,375	0,385	0,390	0,360	0,385

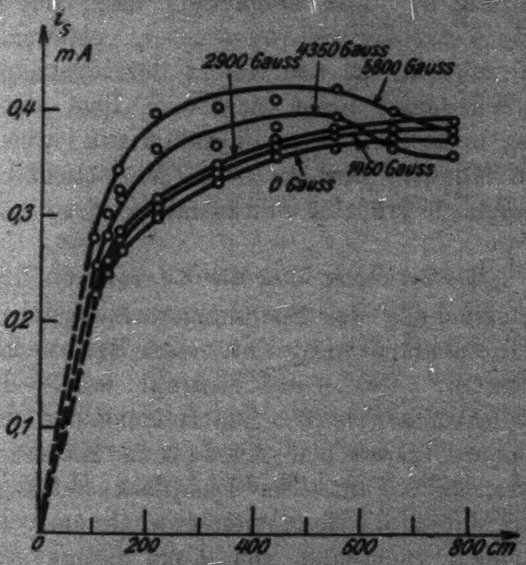


Fig. 18

Die größte erreichte Steigerung der Stromstärke betrug etwa 40 Proz. Da die Frequenz ungefähr linear mit dem Strom wächst, bedeutet das also auch eine Steigerung der Frequenz um etwa 40 Proz.

Der Einfluß des Magnetfeldes ließ sich besonders durch folgenden Versuch zeigen: Zunächst wurde ohne Magnetfeld der Ladestrom so lange vergrößert, bis die intermittierende Entladung kontinuierlich wurde. Dann wurde der das Feld erregende Strom eingeschaltet. Daraufhin setzten die Intermittenzen mit einer größeren Frequenz als vorher wieder ein.

Die Einwirkung des Magnetfeldes ist auch noch in anderer Weise zu bemerken. Beim Einschalten des das Feld erregenden Stromes geht der Ton der Intermittenz in einen tieferen Ton über. Dies erklärt sich daraus, daß durch das Steilerwerden der Zündcharakteristik der Schnitt von Zündcharakteristik und Spannungsanstieg erst später erfolgt.

Der Einfluß des Magnetfeldes beruht auf einer Verkleinerung der Entionisierungszeit, kann aber nichts an der Bedingung ändern, daß Intermittenzen nur bei fallender Charakteristik, also unvollständiger Glimmlichtbedeckung der Kathode auftreten. i_s kann also niemals wesentlich größer als i_0 werden (Punkt D in Fig. 5). Das Magnetfeld kann im günstigsten Fall also eine Vergrößerung von i_s bis i_0 gestatten. Deshalb ist es nicht möglich, in das Gebiet der sogenannten Hochfrequenz zu gelangen. Beim Lichtbogen liegt eine derartige Beschränkung nicht vor. Seine Charakteristik ist bis zu großen Stromstärken fallend. Deshalb ist ein Magnetfeld beim Lichtbogen von ungleich größerer Wirksamkeit.

§ 8. Versuche über die Kurvenform

Die Untersuchung des Spannungsverlaufes an den Elektroden der Glimmlampe wurde mit einem Braunschen Oszillographen gemacht. Der Kathodenstrahl wurde durch zwei Kondensatorplatten abgelenkt. Die Heizung der Oxydkathode betrug 3 Ampere. Zwischen Anode und Kathode lag eine Spannung von 1800 Volt. Der Lichtfleck auf dem Leuchtschirm wurde durch die Spannungsschwankungen der Glimmlampe zu einem Lichtband von 5 cm Länge auseinandergezogen. Der obere Umkehrpunkt entsprach der Ablenkung durch die Minimalspannung. Die Länge des Lichtbandes änderte sich mit der Änderung der Frequenz. Bei Vergrößerung von i_s wurde das Lichtband zunächst immer länger, dann von einer bestimmten Frequenz an kürzer, bis es sich beim Übergang in die kontinuierliche Entladung zu einem Punkt zusammenzog. Der Verlauf entsprach also völlig der Fig. 9. Die Länge des Lichtbandes ist dort durch die Strecke *AB* gekennzeichnet. Der zeitliche Verlauf der Spannung wurde mit einer lichtstarken Kamera aufgenommen. Die hochempfindliche Platte wurde an der Stelle, an der vorher auf der Mattscheibe das Bild des Lichtbandes scharf eingestellt war, schnell vorbeibewegt.

Alle Platten zeigen bei langsamen wie bei schnellen Intermittenzen nur den linearen Anstieg der Spannung. Der Abfall findet so schnell statt, daß er keinen Eindruck auf der Platte hinterläßt. Die Ausmessung der Platten ergab die Abhängigkeit der Entladezeit von der pro Intermittenz durch die Lampe geschickten Elektrizitätsmenge.

Da die Entladezeit so kurz ist, daß ihr Verlauf am Oszillographen nicht beobachtet werden konnte, so wurden keine Versuche unternommen, den Glimmstrom selbst im Oszillographen zu beobachten. Die Analyse wurde indirekt durchgeführt.

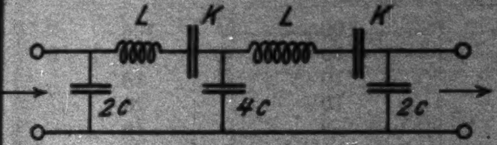


Fig. 19

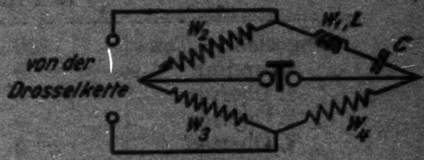


Fig. 20

Mit Hilfe der von K. W. Wagner (12) entwickelten Siebketten wurde der intermittierende Glimmstrom in reine Wechselströme verschiedener Frequenz zerlegt, deren Intensität miteinander verglichen wurde. Zum Aufbau einer derartigen Siebkette wurden die im Handel erhältlichen Honigwabenspulen benutzt. Sie bieten den Vorteil großer Selbstinduktion (bis zu 0,165 Henry), haben kleine Eigenkapazität und sind leicht auswechselbar. Als Kondensatoren dienten die gewickelten Papier–Paraffinkondensatoren (Fig. 19).

Die Kette läßt nur eine Frequenz durch, für die gilt:

$$\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{LK}} < f < \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{LC}+\frac{1}{LK}}.$$

Auf Frequenzeindeutigkeit und damit auf Sinusform wurden die Ströme in einer Brückenschaltung (Fig. 20) geprüft. Zunächst wurde die Brücke bei kurzgeschlossenem Kondensator C mit Gleichstrom abgeglichen. Sie schweigt dann für Wechselstrom nur dann, wenn L und C auf die Frequenz abgestimmt sind.

Da es nur darauf ankam, einen Überblick über das Vorhandensein und die ungefähre relative Stärke der Oberschwingungen zu erhalten, so genügte folgende Methode: Parallel zum Kopfhörer lag ein Widerstand. Dieser wurde so lange verkleinert, bis der Ton im Kopfhörer verschwand. Aus der Größe des Widerstandes konnte nun auf die Tonstärke geschlossen werden. Tab. 6 gibt die Ergebnisse der Messung.

Tabelle 6

Intermittenzen pro Sekunde	Langsame 10—100 in Proz.	Mittelschnelle 100—1000 in Proz.	Schnelle 1000—3000 in Proz.
Ungesiebter Ton	100	100	100
Grundton	5	10	20
1. Oberton	5	10	16
2. Oberton	5	10	13
3. Oberton	5	9	10
4. Oberton	5	8	7
5. Oberton	5	7	—

Es zeigt sich also, daß die Energie des Grundtones nach den schnellen Intermittenzen hin immer mehr abnimmt, und daß dafür die Obertöne um so stärker hervortreten.

Zum Vergleich der Ergebnisse wurden nach der gleichen Methode die mit der Skaupyschen (13) Bogenlampe erzeugten Schwingungen analysiert. Der Grundton hatte die Frequenz 435. Es ergaben sich dieselben Prozentzahlen wie bei den mittelschnellen Glimmintermittenzen. Das Ergebnis läßt darauf schließen, daß der Verlauf des Bogenstromes und der Verlauf des Glimmstromes ähnlich sein müssen. Außerdem führen die Betrachtungen über Maximal- und Minimalspannung zu einer Stromkurve, die der von Skaupy veröffentlichten ähnlich ist. Hiernach ist der Strom während der Ladeperiode gleich Null, steigt dann etwa in Exponentialform an bis i_{max}, und fällt dann in ähnlicher Weise wieder ab. Zur Prüfung dieser Annahme sollten nun die Koeffizienten der Fourierreihe der in Fig. 21 dargestellten Funktion bestimmt werden. Hierzu wird noch eine Vereinfachung getroffen: Anstieg und Abstieg der Kurve sollen linear und von gleicher Dauer sein (Fig. 22).

Es sei $T_1/T = \alpha$, also $0 \leqq \alpha \leqq 1$. Dann lautet die Funktion:

Für $0 \leqq t \leqq \alpha\pi : f(t) = 0,$

für $\alpha\pi \leqq t \leqq \pi \quad : f(t) = i_{\max} \cdot \frac{t - \alpha\pi}{\pi - \alpha\pi},$

für $\pi \leqq t \leqq 2\pi - \alpha\pi : f(t) = -\, i_{\max} \cdot \frac{t - 2\pi + \alpha\pi}{\pi - \alpha\pi},$

für $2\pi - \alpha\pi \leqq t \leqq 2\pi \quad : f(t) = 0.$

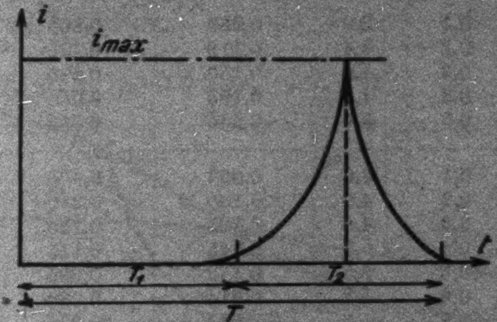


Fig. 21

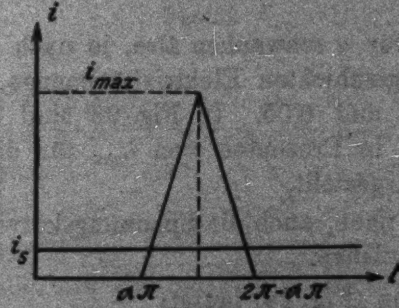


Fig. 22

Die Fourierreihe hat dann die Koeffizienten:

$$i_s = \frac{1}{2}\, i_{\max} \cdot (1 - \alpha).$$

$$i_{a\lambda} = i_{\max} \cdot \frac{2}{\pi^2 \cdot \lambda^2 \cdot (1 - \alpha)} \cdot [(-1)^\lambda - \cos(\lambda\,\alpha\,\pi)].$$

$$i_{b\lambda} = 0.$$

Aus $i_s = \frac{1}{2}\, i_{\max} \cdot (1 - \alpha)$ läßt sich zunächst ungefähr $(1 - \alpha)$ und damit T_2 berechnen. Hierzu lassen sich die Werte der Tab. 3 verwenden.

Tabelle 7

C in cm	i_e mA	$i_{\max}$ mA	$1-\alpha$	$T\cdot 10^{-3}$ sec	$T_2\cdot 10^{-3}$ sec
1080	0,05	1,6	0,062	0,230	0,0143
	0,1	2,1	0,095	0,115	0,0109
	0,15	2,5	0,120	0,086	0,0108
	0,2	2,7	0,148	0,062	0,0092
	0,25	2,9	0,172	0,053	0,0091
	0,3	2,8	0,214	0,046	0,0098
2400	0,1	2,9	0,069	0,205	0,0141
	0,2	3,4	0,118	0,125	0,0147
	0,3	4,0	0,150	0,090	0,0185
	0,4	4,1	0,195	0,065	0,0127
	0,5	3,9	0,256	0,058	0,0134
5200	0,1	3,0	0,067	0,400	0,0266
	0,2	4,0	0,100	0,210	0,0210
	0,3	4,8	0,125	0,155	0,0198
	0,4	5,5	0,145	0,115	0,0167
	0,5	5,8	0,172	0,095	0,0163
	0,6	5,6	0,214	0,080	0,0171
	0,7	5,3	0,264	0,070	0,0185
	0,8	4,8	0,334	0,060	0,0234

Die Werte für α schwanken also, je nach der pro Partialentladung durchgeschickten Elektrizitätsmenge, etwa zwischen den Werten 0,7 und 0,05. In Fig. 23 sind die Größen der Koeffizienten $i_{a\lambda}$ in Prozenten von $i_{\max}$ für drei ausgewählte Werte von α dargestellt.

Es lag nun nahe, auch die Spannungskurve einer Fourieranalyse zu unterziehen.

Die Funktion (Fig. 24) lautet:

$$\text{Für} \quad 0 \leqq t \leqq 2\pi\alpha \; : f(t) = V_{\max} \cdot \frac{t}{2\pi\alpha},$$

$$\text{für} \quad 2\pi\alpha \leqq t \leqq 2\pi \; : f(t) = -V_{\max} \cdot \frac{t-2\pi}{2\pi(1-\alpha)}.$$

Die Fourierreihe hat die Koeffizienten:

$$V_0 = \frac{1}{2} V_{\max},$$

$$V_{a\lambda} = V_{\max} \cdot \frac{1}{2\cdot\pi^2\cdot\lambda^2} \cdot \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{1-\alpha}\right] \cdot [\cos(\lambda\, 2\pi\alpha) - 1],$$

$$V_{b\lambda} = V_{\max} \cdot \frac{1}{2\cdot\pi^2\cdot\lambda^2} \cdot \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{1-\alpha}\right] \cdot \sin(\lambda\, 2\pi\alpha).$$

Die Amplituden der einzelnen phasenverschobenen Wechselströme erhält man aus:

$$V_\lambda \cdot \sin(t\lambda + \alpha 2\pi) = V_\lambda \cdot \cos(\alpha 2\pi) \cdot \sin(t\lambda) + V_\lambda \cdot \sin(\alpha 2\pi) \cdot \cos(t\lambda).$$

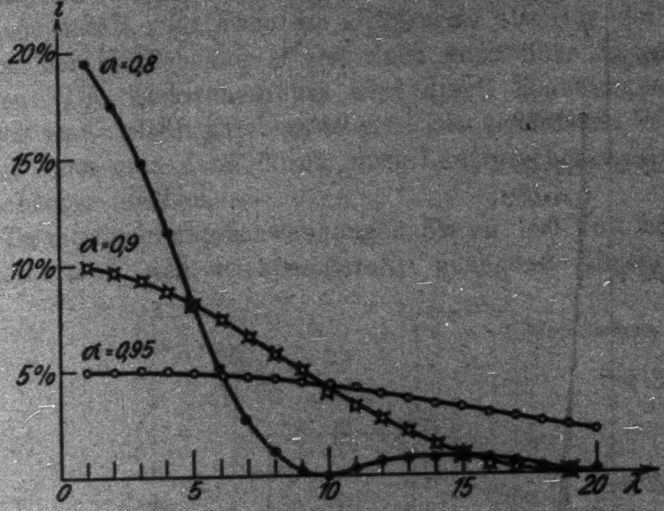


Fig. 23

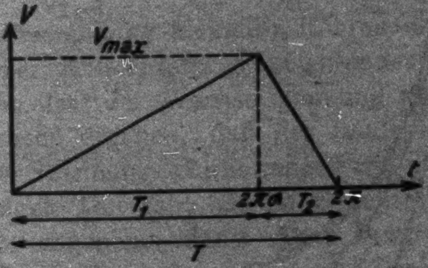


Fig. 24

Hierin ist

$$V_\lambda \cdot \cos(\alpha 2\pi) = V_{b\lambda},$$
$$V_\lambda \cdot \sin(\alpha 2\pi) = V_{a\lambda}.$$

Aus $V_{a\lambda} : V_{b\lambda} = \mathrm{tg}(\alpha 2\pi)$ erhält man die Phasenverschiebung

$$\varphi = \alpha 2\pi.$$

Dann ist

$$V_\lambda = V_{b\lambda} \cdot \frac{1}{\cos\varphi} = V_{a\lambda} \cdot \frac{1}{\sin\varphi}.$$

Zum Beispiel sind die gleichen Fälle berechnet worden wie bei der Stromanalyse. Fig. 25 gibt das Ergebnis für die gleichen α im gleichen Maßstab der Fig. 23.

Man sieht, daß die Grundschwingung einen bedeutend größeren Prozentsatz der Gesamtenergie enthält, und daß die Oberschwingungen bedeutend schneller zu unwesentlichen Beträgen abnehmen.

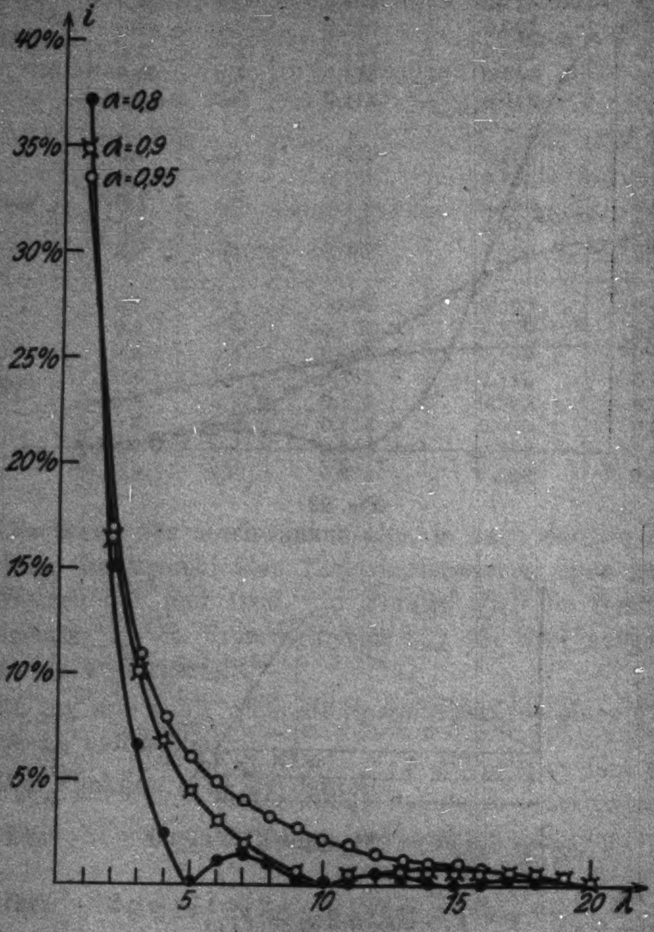


Fig. 25

Das Ergebnis der theoretischen Untersuchungen gab Anlaß zur Konstruktion einer Schaltung, die die Ausnutzung der Spannungskurve gestattet (Fig. 26).

Die Spannungsschwankungen am Parallelkondensator C werden auf das Gitter einer Elektronenröhre K_2 übertragen. Durch eine Hilfsbatterie HB wird das Gitter so weit negativ aufgeladen, daß es bei allen vorkommenden Potentialdifferenzen am Kondensator nie positive Spannung gegenüber seiner Kathode erhält. Es kann im Gitterkreis also nie ein Strom fließen, der Kondensator C also auch nicht über K_2 entladen werden. Die Elektronenröhre wird durch Spannungsschwankungen an C leistungsfrei gesteuert. Die verstärkten Wechselströme kann man dann durch einen Lautsprecher im Anodenkreis hörbar machen.

Da die Spannungsschwankungen bis zu 100 Volt betragen können, muß das Elektronenrohr genügend dimensioniert werden. Bei Verwendung kleinerer Röhren muß eine Reihenschaltung zweier Kondensatoren angewendet werden. Dann gelangt nur ein Teil der Wechselspannung an das Gitter.

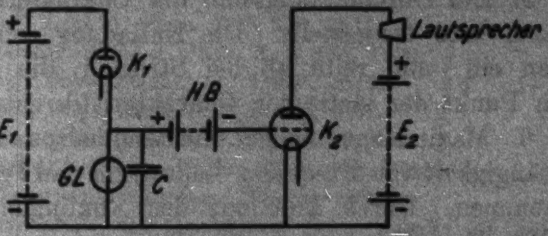


Fig. 26

Die Versuche ergaben, daß der Lautsprecher bei einer Ausnutzung der Spannungsschwankungen von nur 10 Proz. einen lauten und reinen Ton gab, der im Gegensatz zu den bisher erhaltenen sehr angenehm klang. Auch konnte — was bisher nicht immer der Fall gewesen war — die Tonhöhe mit größter Leichtigkeit bestimmt werden.

Zusammenfassung

§ 1. Die Erscheinung von periodischen Glimmentladungen ist zuerst von Hittorf untersucht worden. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, tonfrequente Wechselströme zu erzeugen. Später hat Schallreuter eingehend gezeigt, wie man hierzu auch die mit Helium und Neon gefüllten Glimmlampen benutzen kann, die den Vorteil niederer Spannungen (unterhalb 220 Volt) bieten.

§ 2. Die handelsüblichen Glimmlampen mit einem Neon-Heliumgemisch bei 10 mm Gasdruck werden auf ihre Fähigkeit, Intermittenzen, d. h. periodische Entladungen zu erzeugen, untersucht. Als besonders günstig erweisen sich Glimmlampen mit etwas unsymmetrischen Elektroden.

§ 3. Der Intermittenzbereich, d. h. der Bereich von Kondensator und Kondensatorladestrom, in dem Intermittenzen möglich sind, wird aufgenommen. Es zeigt sich, daß durch Verkleinerung des Kondensators die Glimmentladung bis zu sehr kleinen Stromstärken stabil ist.

§ 4. Durch möglichste Verkleinerung der Parallelkapazität wird die statische Charakteristik bis zu sehr kleinen Stromstärken aufgenommen.

§ 5. Der Durchlaufungssinn der Charakteristik bei Intermittenzen wird festgestellt. Die Entladung setzt bei kleinen Strömen ein, und reißt ab bei Strömen, die ungefähr dem tiefsten Punkt der statischen Charakteristik entsprechen.

§ 6. Maximalspannungen und Minimalspannungen werden in Abhängigkeit von Frequenz, Ladestrom und Parallelkapazität aufgenommen. Durch Annahme des Abklingungsstromes läßt sich ihre Abweichung von den Werten der statischen Zünd- und Löschspannung erklären.

§ 7. Es wird versucht, den Frequenzbereich zu erweitern. Dies ist mit Hilfe eines transversalen Magnetfeldes innerhalb der durch die Kaufmannschen Bedingungen gesetzten Grenzen möglich. Bei der untersuchten Lampe wurde die Frequenz von 5000 bis auf etwa 7000 gesteigert.

§ 8. Die Kurve des Spannungsverlaufes an den Elektroden wird im Oszillographen photographiert. Die Kurve des Glimmstromes wird mit Hilfe von Siebketten analysiert und die relative Stärke der Oberschwingungen gemessen. Zum Vergleich wird in gleicher Weise die Stromkurve der Wolframbogenlampe von Osram untersucht. Die Fourieranalyse einer angenommenen Glimmstromkurve zeigt gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

Auf Grund einer Fourieranalyse der Spannungskurve, die weniger Oberschwingungen als die Stromkurve enthält, wird eine Schaltung angegeben, die die Ausnutzung der Spannungskurve gestattet. Durch diese Schaltung ist es möglich, in relativ einfacher Weise ohne Verwendung von Schwingungskreisen tonfrequente Wechselströme, selbst von sehr kleiner Schwingungszahl, zu erzeugen. —

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommersemester 1925 bis zum Sommersemester 1926 auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. W. **Nernst** im Physikalischen Institut der Universität Berlin angefertigt.

Ergebenen Dank schulde ich meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. W. **Nernst**, für das dauernde Interesse und die stete Unterstützung, die er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Literatur

1) W. **Hittorf**, Ann. d. Phys. 7. S. 566. 1879.
2) W. **Kaufmann**, Ann. d. Phys. 2. S. 158. 1900.
3) H. **Herweg**, Phys. Ztschr. 13. S. 633. 1912.
4) G. **Geffken**, Phys. Ztschr. 26. S. 241. 1925.
5) F. W. **Penning**. Phys. Ztschr. 27. S. 187. 1926.
6) W. **Dällenbach**, Phys. Ztschr. 27. S. 448. 1926.
7) W. **Schallreuter**, Sammlung Vieweg 1923.
8) **Righi**, Rendiconti dell accademia delle science di Bologna p. 188. 1902.
9) G. **Valle**, Phys. Ztschr. 27. S. 473. 1926.
10) H. Th. **Simon**, Phys. Ztschr. 6. S. 297. 1905.
11) K. W. **Wagner**, Hirzel, Leipzig 1910.
12) K. W. **Wagner**, Arch. f. Elekt. 8. S. 61. 1919.
13) F. **Skaupy**, Ztschr. f. techn. Physik 6. S. 109. 1925.

(Eingegangen 25. Juni 1927)

7. *Zur Frage nach den Ladungszuständen der Atome vor der Lichtemission;*

von E. Rupp

Bereits vor Bohrs wichtiger Erkenntnis, daß die Bogenspektren dem neutralen Ladungszustand zukommen, die Funkenspektren hingegen dem positiv geladenen Zustand, lagen verschiedene experimentelle Untersuchungen zur Frage nach den Ladungszuständen leuchtender Atome vor. Von den Forschern auf diesem Gebiet seien nur J. Stark und P. Lenard genannt.

1. Lenard führte an Salzflammen eine Reihe einfacher Versuche durch, bei denen er aus der Ablenkung eines Dampfstreifens im elektrischen Feld wie aus der Schichtbildung im elektrischen Bogen auf die Ladungszustände des Alkaliatoms bei der Emission der Haupt- und Nebenserien zu schließen suchte, und zwar sollten die Hauptserienlinien dem neutralen Atom zugehören, die Nebenserienlinien aber dem positiv geladenen Atom. Heute wissen wir, daß das Auftreten der dabei beobachteten ersten Glieder der Hauptserie getrennt von den Nebenserienlinien und den positiven Ionen eine Frage der Anregungsenergie ist und wir ordnen diese Untersuchungen in das Kapitel: „Thermische Anregung und Ionisation“ ein.

2. Die entscheidenden Versuche, die die Bohrschen Aussagen vollkommen bestätigten, führte W. Wien[1]) 1922 an abklingendem Kanalstrahllicht aus. Die Anordnung des ablenkenden Kondensators im Abklingraum *HR* ist in Fig. 1 der von mir benutzten Ausführung dargestellt.

Die Methode wurde von W. Wien angewendet auf Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Quecksilber.

3. In Widerspruch zu Lenards Schlüssen an alkalihaltigen Flammen ließen die Wienschen Ergebnisse auch für

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **69**. S. 325. 1922.

die Haupt- und Nebenserien der Alkalien den gleichen Ladungszustand, nämlich den neutralen, erwarten. Ich habe daher seiner Zeit im Rahmen meiner Untersuchungen zur Lichtemission die Wiensche Methode auf die Alkalien Lithium, Natrium und Kalium ausgedehnt.[1]) Es fand sich, daß die Haupt- und Nebenserienlinien der Alkalien während der Lichtemission des Atoms durch ein elektrisches Feld nicht abgelenkt werden; sie werden also von neutralen Atomen emittiert in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen.

4. Während so Lenards Schlüsse über die Ladungszustände der Nebenserienlinien der Alkaliatome *während* der

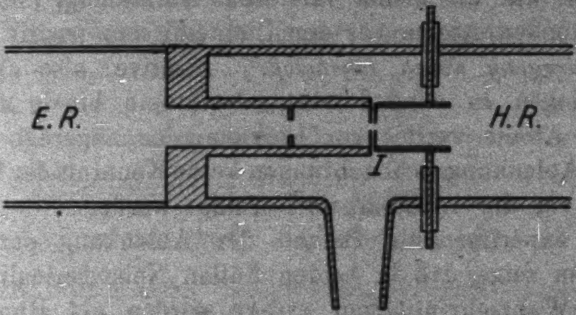


Fig. 1

Lichtemission nicht bestätigt werden konnten, schienen sich diese Schlüsse halten zu lassen, wenn man auf die Ladungszustände der Alkaliatome *vor* der Lichtemission näher einging.

Die Ladungszustände der Alkaliatome *vor* der Lichtemission kennen zu lernen, habe ich seiner Zeit nicht allein das Leuchten der Atome bei hohem Vakuum im Beobachtungsraum, das Abklingleuchten, untersucht, sondern auch Aufnahmen des Leuchtens bei schlechterem Vakuum im Beobachtungsraum (etwa 0,002—0,008 mm Hg-Druck) durchgeführt, wenn also noch Umladungen zwischen neutralen und positiv geladenen Atomen stattfinden und ebenso Neuanregungen, ein Leuchten, das *Umladeleuchten* genannt sei. Dabei wurden die Hauptserienlinien der Alkalien nicht abgelenkt, hingegen wurde eine ganze Reihe Nebenserienlinien abgelenkt gefunden.[2])

---

[1]) E. Rupp, Ann. d. Phys. 73. S. 1. 1923.

[2]) a. a. O. S. 7 u. 8.

Die Hauptserienlinien zeigen also im Umladeleuchten dasselbe Verhalten wie im Abklingleuchten.

Für das abweichende Verhalten der Nebenserienlinien können nun zweierlei Erklärungen gegeben werden, ohne daß daraus, wie ich früher glaubte, bestimmte Aussagen über den Ladungszustand *vor* der Lichtemission gewonnen werden.

a) *Wiedervereinigungsleuchten.*[1]) Positiv geladene Atome werden beim Verlassen des Kanals abgelenkt, nehmen dann durch Zusammenstoß ein Elektron auf und werden dabei zum Leuchten angeregt. Während der Emission sind sie jedenfalls neutral, wie die Messungen im Abklingleuchten ausweisen. Dieser Fall war die bisher vertretene Auffassung, hierbei sind die leuchtenden Atome vor der Lichtemission positiv geladen.

b) *Anregung durch Ionenstoß.*[2]) Positive, also abgelenkte Atome fliegen in ruhende neutrale Atome hinein und diese neutralen Atome werden zur Lichtemission angeregt. Hierbei kann aus Ablenkungsbeobachtungen keine Kenntnis der Ladungszustände vor der Lichtemission erlangt werden.

Der experimentelle Befund der Ablenkung der Nebenserienlinien zeigt, daß in beiden Fällen Nebenserienlinien mit größerer Wahrscheinlichkeit erregt werden als Hauptserienlinien. Daß für Wiedervereinigungsleuchten neben einem kontinuierlichen Spektrum Nebenserienlinien mit größerer Wahrscheinlichkeit erregt werden als die beobachteten ersten Glieder der Hauptserie stimmt gut zu sonstigen Erfahrungen. Im Falle der Anregung durch Ionenstoß ist das Auftreten von Nebenserienlinien eine reine Energiefrage. Und die Energie der bewegten Ionen ist jedenfalls so groß, daß dabei mit größerer Wahrscheinlichkeit Nebenserienlinien angeregt werden, als die ersten Glieder der Hauptserie.

An der beobachteten Erscheinung der Ablenkung werden wahrscheinlich beide Fälle beteiligt sein, ohne daß sich sagen ließe, welcher Fall überwiegt. Hervorgehoben sei nur, daß

---

1) Für Wiedererscheinungsleuchten im Kanalstrahl spricht das von J. Stark gefundene kontinuierliche Wasserstoffatomspektrum, vgl. A. Carst, Ann. d. Phys. 75. S. 665. 1924; O. Oldenberg, Ztschr. f. Phys. 41. S. 1. 1927.

2) Vgl. hierzu J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen S. 188. Berlin 1926.

die Ablenkung der Nebenserienlinien im Umladeleuchten sehr wohl in Übereinstimmung mit unserer anderweitigen Kenntnis steht, allerdings ohne eindeutige Aussagen über die Ladungszustände der Alkaliatome vor der Lichtemission zu gestatten.

5. Vielmehr hat die Frage nach dem Ladungszustand eines leuchtenden Atoms *vor* der Lichtemission bisher keine Antwort gefunden. Wir hatten bisher so gut wie keine Kenntnis über die Vorgeschichte eines leuchtenden Wasserstoffatoms; wir wußten nicht, ist z. B. im Kanalstrahl ein größerer Prozentsatz der leuchtenden Atome vor der Emission positiv geladen oder werden mehr Atome im neutralen Zustand zum Leuchten erregt.

Die Frage kann für bestimmte Anregungsbedingungen mit folgender Anordnung beantwortet werden: (Fig. 2) Der Kanalstrahl tritt aus dem Erzeugungeraum *E R* durch einen engen Spalt I in den hochevakuierten Abklingraum *H R*. Der Abklingraum hat in der Richtung des Kanalstrahls eine Länge von 7 cm, so daß die abklingenden Atome nach Durchlaufen dieses Raumes praktisch nicht mehr leuchten. In über der halben Länge befindet sich ein hakenförmiger Kondensator, an den eine ablenkende Spannung angelegt werden kann. Die zweite Abschlußplatte des Abklingraums trägt ebenfalls einen engen Spalt II, 0,3 × 3 mm, der den abgeklungenen Kanalstrahl in den Beobachtungsraum *B R* übergehen läßt. Dieser Beobachtungsraum kann mit Gas verschiedenen Druckes gefüllt werden. Treten die abgeklungenen Kanalstrahlatome durch den zweiten Spalt, so werden sie wieder zum Leuchten erregt durch Zusammenstöße mit ruhenden Atomen im Beobachtungs-

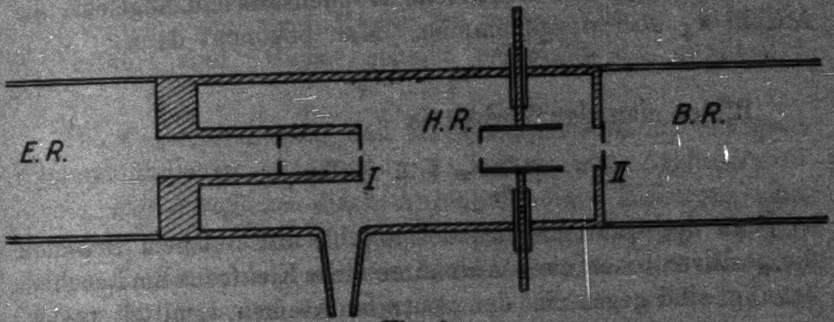


Fig. 2

raum. Trennung zwischen ruhendem und bewegtem Leuchten ist leicht möglich, wenn man z. B. Wasserstoffatome in Argon oder Stickstoff hineinschießt und den Druck dieser Gase gering hält.

Man mißt nun zweimal bei gegebenen Anregungsbedingungen des Kanalstrahls die Intensität des anklingenden Strahls im Anklingraum *BR*, einmal mit und einmal ohne Feld im Hochvakuumraum *HR*.

Die Anzahl der leuchtenden Atome wird sich zusammensetzen aus einem bestimmten Bruchteil α aller neutralen Atome n_0 und einem Bruchteil β der positiven Ionen n_+.

$$n_1 = \alpha n_0 + \beta n_+.$$

Nun werde das elektrische Kondensatorfeld angelegt, die Anzahl n_+ also weggenommen. Man bekommt dann

$$n_2 = \alpha n_0.$$

Bildet man das Verhältnis

$$\frac{n_1}{n_2} = 1 + \frac{\beta}{\alpha} \frac{n_+}{n_0},$$

so kann der Quotient β/α, der angibt, mit welchem Bruchteil die positiven Ionen nach Aufnahme eines Elektrons am Leuchten beteiligt sind gegenüber den neutralen Atomen, ermittelt werden, wenn man einmal das Verhältnis der leuchtenden Atome ohne Feld zu dem mit Feld n_1/n_2 kennt und ferner das Verhältnis aller positiven Ionen zu allen neutralen Atomen n_+/n_0 im Hochvakuumraum *HR*.

6. Die Methode wurde bisher in folgender, mehr qualitativen Weise erprobt. Abgeklungene Wasserstoffkanalstrahlen traten in den Beobachtungsraum *BR* ein, der Argon von 0,008 mm Hg-Druck enthielt. Ein etwa 10 mm langes Stück des anklingenden Kanalstrahls[1]) wurde mittels Linse auf eine lichtelektrische Kaliumzelle abgebildet und die Gesamtintensität des Strahls photometriert. Auf spektrale Zerlegung wurde verzichtet, so daß miterregte Argonlinien ruhender Atome nicht

---

[1]) Die Länge des abzubildenden Stückes ist durch die Wegstrecke bestimmt, während der das Kanalstrahllicht von der Intensität 0 auf einen Grenzwert ansteigt; nach Messungen von W. Wien etwa 7 mm. W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 18. 1923.

ohne Einfluß auf das Ergebnis sind. Die Entladungsspannung betrug 10000 Volt. Die Gesamtintensität des Kanalstrahllichtes wurde zu 0,080 Skt/Sek. gefunden. Nun wurde an den Kondensator im Abklingraum eine Spannung von 1700 Volt angelegt. Die Gesamtintensität des Strahles war jetzt deutlich vermindert, sie betrug nur noch 0,062 Skt/Sek.

Nach Messungen von W. Wien und Rüchardt[1]) beträgt $\frac{n_\pm}{n_0} = 0{,}10$ für die benutzte Entladungsspannung von 10000 Volt. Man erhält also $\frac{\beta}{\alpha} = 3$ für die an der Photozelle wirksamen Linien $H_\beta - H_\zeta$ bei Anregung in Argon und bei der 10000 Volt entsprechenden Geschwindigkeit der Wasserstoffatome. Doch soll dieser Zahlenwert zu keinen quantitativen Schlüssen benutzt werden, ehe nicht Messungen mit spektraler Zerlegung durchgeführt sind. Sicher scheint jedenfalls der qualitative Schluß:

Die *Wahrscheinlichkeit*, daß bei Zusammenstoß von bewegten Wasserstoffteilchen (Atomen und Ionen) mit Argonatomen *positive Wasserstoffionen* nach Aufnahme eines Elektrons zum Leuchten *erregt werden (Wiedervereinigungsleuchten) ist von gleicher Größenordnung wie die Wahrscheinlichkeit der Anregung der vor der Emission neutralen Atome. (Hub des Elektrons auf eine Außenbahn.)*

Die Methode soll weiter ausgebaut werden zur Ermittlung der relativen Übergangswahrscheinlichkeiten von positiven Ionen und Atomen bei gegebenen Anregungsbedingungen und der Änderungen dieser Übergangswahrscheinlichkeiten bei Änderung der Anregungsbedingungen.

Zusammenfassung

Es werden frühere Messungen über die Ladungszustände der Alkaliatome einer erneuten Diskussion unterzogen mit dem Ergebnis, daß die beobachtete Ablenkung der Nebenserienlinien im Umladeleuchten teils durch Wiedervereinigungsleuchten bewegter Alkaliionen, teils durch Anregung ruhender Alkaliatome durch Ionenstoß erklärt werden kann.

---

1) Vgl. Zusammenfassung bei W. Wien, Handb. d. Experimentalphysik 14. S. 518. Leipzig 1927.

Es wird eine Methode beschrieben zur Ladungsbestimmung der Atome *vor* der Lichtemission.

Die Methode wird qualitativ angewendet auf Wasserstoffkanalstrahlen und führt zu dem Ergebnis:

Ein größerer Prozentsatz leuchtender Wasserstoffatome ist unter den verwendeten Anregungsbedingungen vor der Lichtemission positiv geladen (Nachweis von Wiedervereinigungsleuchten).

Göttingen, I. Physikalisches Institut, Juli 1927.

(Eingegangen 7. August 1927)

8. *Bemerkung zu meinen Versuchen zur Auffindung elektrodynamischer Wirkungen in großen Höhen;*

von R. Tomaschek

Im Hinblick auf eine vor einiger Zeit erschienene Veröffentlichung[1]) scheint es mir wünschenswert, zu meinen Ausführungen über obiges Thema in diesen Annalen[2]) noch einige Ergänzungen zu geben, die ich, da ich sauberes Arbeiten als selbstverständlich voraussetze, seiner Zeit zu erwähnen nicht für notwendig gehalten habe. Es handelt sich um den Einwand, daß die zur Ableitung der Ladung des Kondensators benutzte Schwefelsäure die Schwingung desselben durch Bildung fester Oberflächen verhindert oder zu mindestens beschränkt haben könnte. Mir war die Möglichkeit der Bildung einer festen Haut auf der Oberfläche der von mir zur Ableitung benutzten Schwefelsäure wohl bekannt, um so mehr, als zu gleicher Zeit unter meiner Aufsicht eine Arbeit über das Verhalten von Flüssigkeitsoberflächen in dieser Hinsicht in Heidelberg ausgeführt wurde.[3]) Tatsächlich habe ich auch nur bei den ersten, noch unreinen Vorversuchen das Auftreten solcher festen Häute beobachtet, wie sie Hr. **Chase** beschreibt. Bei genügender Sorgfalt — Verwendung mehrmals destillierten Wassers, reinster Schwefelsäure und sorgfältiger Fernhaltung von Staub — läßt sich dies jedoch für die Dauer der einzelnen Versuchsreihen durchaus vermeiden. Um etwaiges Kleben der Anordnung sofort zu merken, wurde auch stets, wie in meiner I. Arbeit ausführlich angegeben, die Ablenkung aus Schwingungsruhelagen bestimmt. Zur Kontrolle für die Reinheit der Flüssigkeitsoberfläche diente mir bei meiner ersten Ausführungsform die Schwingungsdauer des Systems und der ungestörte gleichmäßige Verlauf der Messungen. Die Schwingungsdauer wurde sehr oft mit und ohne Eintauchen der Zuleitungsspitze (etwa 0,2 mm dicker Platindraht, etwa $^1/_4$ mm tief eintauchend) verglichen und es konnte keine Abweichung festgestellt werden. Bei meiner zweiten Anordnung war außerdem noch eine direkte Kontrolle möglich, die fast nach jeder Messungsreihe angewendet wurde und darin bestand, daß sich die Aufhängevorrichtung, wie auch in der Arbeit angegeben, durch eine Schnecke in einem beliebigen leicht berechenbaren Winkel drehen ließ. Die hieraus berechneten Nullpunktsverschiebungen waren in vollkommener Übereinstimmung mit den beobachteten, was das einwandfreie Funktionieren des Apparates sicherstellt. Die von Hrn. Chase erhobenen Einwände, auf deren übrige ich nicht einzugehen brauche, da sie aus meinen zitierten Abhandlungen ohne weiteres widerlegbar sind, sind also durchaus unbegründet, wie auch der Ausfall seiner, allerdings ganz wesentlich unempfindlicheren Versuche zeigt.

---

[1]) C. T. **Chase**, Phys. Rev. (II) 28. S. 378. 1926.

[2]) Ann. d. Phys. 78. S. 743. 1925; 80. S. 509. 1926.

[3]) W. **Zimmermann**, Ann. d. Phys. 80. S. 329. 1926.

(Eingegangen 15. Juli 1927)

9. *Zur Berechnung des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes;*

von Margarete Willstätter

1. Unter diesem Titel veröffentlichte Hr. F. Kiebitz in diesen Annalen[1]) eine Abhandlung über die Berechnung der Ausbreitung von Wellen der drahtlosen Telegraphie. Darin wird aus den Maxwellschen Gleichungen unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß wie bei ebenen Wellen die resultierende elektrische Kraft E an jeder Stelle des Raumes der Größe nach gleich der magnetischen Feldstärke H sei, durch Integration nach der Methode der Charakteristiken eine Lösung von auffallender Einfachheit gewonnen, zunächst ganz allgemein, dann speziell für den Fall der Ausbreitung um die Erdkugel. Die strenge Lösung des Problems führt aber bekanntlich auf eine komplizierte Reihenentwicklung mit Besselschen und Kugelfunktionen.[2]) Auf Veranlassung und mit Unterstützung von Hrn. Prof. Sommerfeld habe ich die Ergebnisse von Hrn. Kiebitz näher geprüft, doch erübrigt es sich, auf die allgemeinen Resultate einzugehen, denn schon am einfachsten Fall, dem auch von Kiebitz herangezogenen Hertzschen Oszillator, läßt sich zeigen, daß seine Methode zu unrichtigen Ergebnissen führt.

2. Kiebitz erhält ganz allgemein:

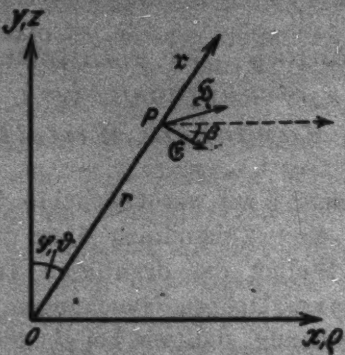
$$(1) \qquad E = H = \frac{1}{x} f(s - c\,t), \quad E_x = \frac{q - y}{p} E, \quad E_y = \frac{x}{p} E,$$

wobei p und q Parameter sind, die längs jeder Kraftlinie konstant sind, aber von Kraftlinie zu Kraftlinie eventuell variieren. Für den Hertzschen Oszillator gilt (vgl. Kiebitz, S. 735): $p = r$, $q = 0$. Für $f(s - c\,t)$ wählen wir den Ansatz der zeitlichen Periodizität: $e^{ik(s - ct)}$; s ist gleich der Länge der Kraftlinie vom Quellpunkt 0 bis zum Aufpunkt P, also hier gleich r. Gehen wir gleichzeitig zu üblicheren Bezeichnungen über (vgl. die Figur, in der für jede Koordinate die erste Bezeichnung

---

[1]) Ann. d. Phys. 80. S. 735. 1926.

[2]) Vgl. z. B. die zusammenfassende Darstellung von A. Sommerfeld im Riemann-Weber, Bd. 2.



die von **Kiebitz** gewählte, die zweite die im folgenden zu benutzende ist), so ergibt sich aus (1):

$$(2)\quad E_\varrho = -\frac{z}{r\varrho}e^{ik(r-ct)},\quad E_z = \frac{1}{r}e^{ik(r-ct)},\quad E = \frac{1}{\varrho}e^{ik(r-ct)}.$$

Hierbei ist die z-Achse die Achse der vorausgesetzten Rotationssymmetrie. Die **Hertzsche** Lösung dagegen lautet (abgesehen von einem konstanten Faktor), für Entfernungen vom Quellpunkt, die groß gegen die Wellenlänge sind, was der Voraussetzung von **Kiebitz** entspricht:

$$(3)\quad E_\varrho = \frac{1}{r}e^{ik(r-ct)}\cdot\frac{z\varrho}{r^2},\quad E_z = \frac{1}{r}e^{ik(r-ct)}\cdot\frac{\varrho^2}{r^2},\quad E = \frac{1}{r}e^{ik(r-ct)}\cdot\frac{\varrho}{r}.$$

Wie bekannt und wie aus den vorstehenden Formeln abzulesen, ist die Ausstrahlung in der Dipolrichtung gleich Null. Bei **Kiebitz** aber zeigt E_z überhaupt keine Richtungsabhängigkeit. Aber noch mehr: (2) ist gar keine zulässige Lösung der **Maxwellschen** Gleichungen, denn auf der ganzen z-Achse wird $E = \infty$. Es ist aber hier wie stets bei physikalischen Problemen als wesentliche Nebenbedingung zu fordern, daß die Energie überall endlich sein muß, mit Ausnahme der vorgegebenen Singularität, d. h. hier des Quellpunktes 0. Diese Forderung wird aber von den **Kiebitzschen** Formeln nicht nur in dem betrachteten Sonderfall, Gleichung (2), sondern ganz allgemein, Gleichung (1), nicht erfüllt. Denn E hängt nach (1) überhaupt nicht ab von den Parametern p und q (der Verteilung der Leiter) und wird unendlich für $\varrho = 0$.

3. Es ist also ein Irrtum, wenn Hr. Kiebitz S. 735 schreibt, daß seine Lösung mit $q = 0$, $p = r$ in die Hertzsche Lösung übergehe. Die Lösungen von Kiebitz und von Hertz sind grundverschieden. Ähnlich liegen die Dinge bei dem Dipol auf der Erdoberfläche, speziell bei unendlich großem Radius der Erde, also ebener Erdoberfläche. Eine Bemerkung auf S. 739 der Arbeit von Kiebitz könnte glauben machen, daß die Kiebitzschen Formeln im Limes Erdradius gleich ∞ in die bekannten Abrahamschen übergehen. Das ist ebensowenig der Fall, wie bei dem vorher besprochenen Hertzschen Dipol.

4. Im Falle der Ausbreitung der Wellen um die Erdkugel erhält man p und q aus der Bedingung, daß die Kraftlinien bei unendlich großer Leitfähigkeit des Bodens senkrecht zur Erdoberfläche stehen müssen. Und zwar braucht man dazu, wie wir sogleich zeigen werden, keine weitere Integration. Zunächst bemerken wir, daß die Koordinaten der einzelnen Kraftlinien nach der Ableitung von Kiebitz, S. 733, durch die auf jeder Kraftlinie konstanten Parameter p und q in unseren Bezeichnungen folgendermaßen dargestellt werden:

$$\varrho = p \sin\beta, \qquad z = -p\cos\beta + q. \tag{4}$$

Weil die Kraftlinien senkrecht zur Erdoberfläche stehen müssen, ist der Winkel, den der Erdradius nach irgendeinem Punkt der Erdoberfläche mit der Richtung von ϱ einschließt, gleich dem Winkel β_0, den in dem betrachteten Punkte der Erdoberfläche die elektrische Feldstärke E mit der Richtung von ϱ bildet. Hieraus ergibt sich, wenn man den Erdradius mit R, die Punkte der Erdoberfläche durch den Index Null bezeichnet:

$$\varrho_0 = p\sin\beta_0 = R\cos\beta_0, \qquad z_0 = -p\cos\beta_0 + q = R\sin\beta_0. \tag{5}$$

Die Parameter sind somit:

$$p = R\operatorname{ctg}\beta_0, \qquad q = R\left(\sin\beta_0 + \frac{\cos^2\beta_0}{\sin\beta_0}\right) = \frac{R}{\sin\beta_0}. \tag{6}$$

Also wird allgemein:

$$\varrho = R\operatorname{ctg}\beta_0\sin\beta, \qquad z = \frac{R}{\sin\beta_0}(1 - \cos\beta_0\cos\beta)$$

und man erhält

$$\left(\frac{\varrho}{r}\sin\beta_0\right)^2 + \left(\frac{Z}{R}\sin\beta_0 - 1\right)^2 = \cos^2\beta_0, \tag{7}$$

d. h. Kraftlinien, die Kreisform haben. Dies ist das Resultat (16) der Arbeit von Hrn. **Kiebitz**, welches dort auf S. 737 bis 739 durch abermalige Anwendung der Charakteristikenmethode hergeleitet wird.

5. Wir kommen hiernach zu dem Ergebnis, daß zwar die Rechenmethoden von Hrn. **Kiebitz** mathematisch richtig sind, daß aber die Problemstellung in keiner Weise den physikalischen Bedingungen der drahtlosen Telegraphie entspricht, insbesondere nicht der Forderung, daß die Lösung außer im Quellpunkt (dem Orte des Senders) überall endlich sein muß. Die **Kiebitz**sche Lösung der **Maxwell**schen Gleichungen entspricht vielmehr dem folgenden physikalischen Problem: ein unendlich dünner Draht von unendlich großer Leitfähigkeit führt von der Kugeloberfläche auf der positiven und negativen Seite ins Unendliche, und durch dieses System fließt ein Wechselstrom. Seine Stärke wird gegeben durch

$$\oint \mathfrak{H}\, ds = \int\limits_0^{2\pi} \frac{\varrho\, d\varphi}{\varrho} f(s - c t) = 2\pi e^{ik(s - ct)}.$$

Die Bedingung, daß die Kraftlinien auf dem Draht senkrecht stehen müssen, ist erfüllt, wie man aus Gleichung (7) sieht. Diese Auffassung erklärt auch die folgende Bemerkung, die ebenfalls zeigt, daß die **Kiebitz**sche Lösung nicht dem Problem der drahtlosen Telegraphie entspricht. Die magnetischen Kraftlinien sind ja, da die Lösung rotationssymmetrisch sein soll, Kreise, die um die z-Achse verlaufen und ihren Mittelpunkt in der z-Achse haben. Infolgedessen muß bei einem Problem der drahtlosen Telegraphie H in der z-Achse verschwinden, weil sonst die Richtung von H unbestimmt würde. Die **Kiebitz**sche Lösung erfüllt diese notwendige Bedingung nicht, vielmehr wird nach dieser H, ebenso wie E, in der Symmetrieachse unendlich groß. Mit der Annahme eines stromdurchflossenen Drahtes in der z-Achse dagegen stimmt dieses Verhalten der Unbestimmtheit überein.

München, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 4. August 1927)

10. *Messung von wahren spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen durch Heizung mit Glühelektronen;*

von Heinz Klinkhardt

(Aus dem Phys.-chem. Institut der Techn. Hochschule Breslau)

I. Grundlagen der Methode

Bei tiefen und mittleren Temperaturen kann das Problem, wahre spezifische Wärmen beliebiger Substanzen zu messen, als gelöst angesehen werden, seitdem das Vakuumkalorimeter mit direkter elektrischer Energiezufuhr von Nernst und Eucken (1) konstruiert wurde.

Da sich diese Methode so gut bewährte, wurden Versuche gemacht, sie auch bei hohen Temperaturen anzuwenden (2, 3), jedoch mit geringem Erfolg, weil es Schwierigkeiten bereitete, eine Heizwickelung in geeigneter Weise anzubringen.

Einige Forscher (2, 4, 5, 6) ordneten deshalb das Material (Metall) als Glühdraht in einer Glühlampe an und heizten es vermöge seines eigenen elektrischen Widerstandes. Die darauf beruhenden Methoden haben jedoch bisher zuverlässig nur Relativwerte (Temperaturkoeffizienten) geliefert; indessen ist die Entwicklung noch nicht abgeschlossen.[1]

Um die genannten Schwierigkeiten zu umgehen, wurde in vorliegender Arbeit[2] die Heizung der Versuchskörper durch *Elektronenbombardement* im Hochvakuum (langsame Kathodenstrahlen) bewirkt. Diese Heizmethode fand qualitativ schon vielfach Verwendung [Entgasen von Vakuumapparaturen,

---

[1] Bei hohen Temperaturen sind Messungen mit Hilfe eines Kalorimeters zurzeit noch zuverlässiger; sie liefern jedoch nur mittlere spezifische Wärmen und vermögen Feinheiten im Verlauf der wahren spezifischen Wärme nicht exakt wiederzugeben.

[2] Eine vorläufige Mitteilung erschien in der Ztschr. f. Elektroch. 32. S. 534. 1926.

Schmelzen im Vakuum (7)]; quantitativ wurde sie anscheinend bisher nur einmal zur Bestimmung von Verdampfungswärmen leicht flüchtiger Metalle verwandt (8), aber wegen der ungünstigen Versuchsbedingungen wieder aufgegeben. Unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln kann man jedoch erreichen, daß die Kathodenstrahlen ihre Energie, die sie im Gefälle der angelegten Spannung erhalten haben, praktisch quantitativ als Wärme an den Versuchskörper K abgeben.[1] Man braucht diesen nur (Fig. 1) im *Hochvakuum* als Anode gegen eine Elektronenquelle Gl zu schalten und mittels eines Thermoelementes Th die *Temperaturerhöhung* ΔT zu bestimmen, die durch eine gemessene Kathodenstrahlenergie E im Körper K hervorgerufen wird. Die Versuchstemperatur T kann man mit Hilfe einer Heizvorrichtung H variieren, und somit die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur bestimmen.

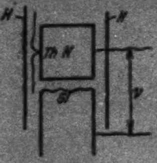


Fig. 1

Die Energie der Kathodenstrahlen ist pro Coulomb gleich der wirksamen *Spannungsdifferenz* in Volt zu setzen; außerdem ist zur Berechnung der Gesamtenergie E noch die Ermittlung der geflossenen Elektrizitätsmenge = *Stromstärke* i × *Heizdauer* t notwendig.

Die Energie wird in der Hauptsache der angelegten Potentialdifferenz V entnommen; dazu kommen jedoch noch einige Zusatzglieder. Die Elektronen besitzen nämlich schon beim Verlassen der Kathode (als ergiebige Elektronenquelle im Hochvakuum kommt nur eine Glühkathode in Frage) eine mittlere thermische Energie von $V_k = 2\,k/e \cdot T_k = 1{,}725 \cdot 10^{-4}\,T_k$ Volt (10) ($k/e = 8{,}625 \cdot 10^{-5}$ Joule/Coul. = Gaskonstante pro Coul.); ferner wird beim Eintreten der Elektronen in die Anode potentielle Energie in der Größe von V_a Volt als Kondensationswärme frei. V_a wird als Austritts- bzw. Eintrittsarbeit bezeichnet und ist eine Konstante des Anodenmaterials.

---

[1] Die Energie der dabei entstehenden Röntgenstrahlen beträgt nach neueren Messungen (9) bei 300 Volt etwa 10^{-3} Proz.; sie ist also praktisch völlig zu vernachlässigen.

Energieverluste durch Elektronenreflexion und Sekundärelektronen lassen sich leicht durch einen elektrostatischen Schutzkäfig vermeiden, der die ganze Anordnung umgibt und zur Kathode geschaltet wird (vgl. Fig. 2).

Die gesamte Energie E beträgt also

$$E = i \cdot t \cdot (V_k + V + V_a)\ \text{Joule}.$$

Ist die Substanz (Molekulargewicht M) G g schwer, so berechnet man ihre spezifische Wärme c_p oder Molwärme C_p bei konstantem Druck als

$$C_p = M \cdot c_p = \frac{E \cdot M}{G \cdot \Delta T} = \frac{i \cdot t \cdot \Sigma V \cdot M}{4{,}185 \cdot G \cdot \Delta T}\ \frac{\text{cal}}{\text{Mol} \cdot \text{Grad}}\,.$$

Die Oberfläche der Anode muß natürlich aus Metall bestehen, damit die Elektronen quantitativ aufgefangen werden. Im Inneren kann sich jedoch ein Isolator oder ein flüssiger Stoff befinden, der an der Erwärmung teilnimmt, und dessen Mol- und Schmelz- bzw. Umwandlungswärme sich so ebenfalls ermitteln läßt.

Da sich die zugeführte Energie von dem bombardierten Teil der Oberfläche aus im Körper verteilen muß, beansprucht der Temperaturausgleich eine endliche Zeit. Währenddessen findet natürlich ein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, der durch Beobachtung des Temperaturganges in der üblichen Weise eliminiert werden muß. Da die Form des Versuchskörpers in elektrischer Hinsicht im Gegensatz zu den eingangs erwähnten Drahtmethoden völlig gleichgültig ist, kann sie so gewählt werden, daß die Wärmeverluste auf ein Minimum herabgedrückt werden (vgl. Fig. 3). Der Querschnitt der metallischen Zuleitungen läßt sich sehr klein halten, und der Gasdruck in der Apparatur darf, schon um Energieverluste der Elektronen zu vermeiden, nicht über etwa 10^{-4} mm Hg steigen. Wärme geht also praktisch nur durch Strahlung verloren.

Allerdings ist es unter den gegebenen Verhältnissen bisweilen schwierig, ein Vakuum von der genannten Größenordnung dauernd aufrecht zu erhalten, und der Anwendbarkeit der Methode sind dadurch Grenzen gesetzt (vgl. Abschn. V).

II. Apparatur

a) Vakuumapparatur

Da für die Versuche, wie erwähnt, ein sehr gutes Vakuum erforderlich war, wurde vor eine rasch ziehende Diffusionspumpe nach Langmuir eine Quarz-Stufenpumpe von Hanff & Buest geschaltet, die auf einen vorher von ihr selbst evakuierten 5-Literballon arbeitete. Quecksilberdampf und andere kondensierbare Gase wurden durch Alkohol-Kohlensäure oder flüssige Luft ausgefroren. Zur Kontrollierung des Entgasungszustandes war ein Mac Leodsches Manometer angeschlossen. Während der Versuche zeigte dieses in der Regel $1-5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg; am Versuchskörper selbst war allerdings der Druck infolge dauernder Gasabgabe wohl etwas höher.

b) Versuchszelle

Für die Konstruktion der Zelle waren die leitenden Gesichtspunkte, daß sich der Versuchskörper rasch einbauen und entgasen ließ, und daß während einer Messung die elektrischen und thermischen Verhältnisse möglichst konstant blieben.

Als Basis war ein nach oben offener Hohlkonus aus Messing auf einen Dreifuß montiert. In ihn wurde von unten der Glasanschluß zu den Pumpen mittels Siegellack eingeführt, während nach oben die beiden Quarzrohre Q ragten, in Bohrungen festgekittet. Diese trugen oben (Fig. 2) an zwei Häkchen aus Quarz den Versuchskörper K inmitten eines Rundkolbens von etwa 4 Liter Inhalt, dessen Hals in den Messingkonus eingeschliffen war. Oberhalb und unterhalb des Blockes K befanden sich die Quarzringe R_1 und R_2, über die ein 1—1,5 m langes Platinband H von $2 \cdot 0{,}01$ mm Querschnitt gewickelt wurde. Diese Heizwickelung umgab den Versuchskörper konzentrisch und diente zum Einstellen der gewünschten Meßtemperaturen. Der untere Ring R_2 war in vertikaler Richtung leicht beweglich und etwas beschwert, so daß die Platinfolie trotz der Wärmeausdehnung stets straff blieb. Die Glühkathode Gl, ein 0,05 mm starker, 2—3 cm langer Wolframdraht, wurde durch zwei Klemmen etwa 3 mm unterhalb des Versuchskörpers, in einigen Fällen auch vertikal im Zentrum einer axialen Bohrung des Blockes gehalten.[1]

---

[1] Als Elektronenquelle wurde zunächst eine Oxydkathode verwandt. Da diese infolge der geringen Druckschwankungen, die während der Heizung auftraten, keine konstante Emission lieferte (11), wurde die Strommenge mit Hilfe eines Jod-Titrier-Coulometers (12) bestimmt, und

Die beiden Schenkel des Thermoelementes sowie die Stromzuführung aus 0,3 mm starkem Eisendraht führten im Inneren der Quarzrohre *Q* nach unten und waren bis an den Block durch dünne Quarzkapillaren isoliert und gegen Verunreinigung geschützt. Über die ganze Anordnung war ein elektrostatischer Schutzkäfig *S* gestülpt, der für tiefe Temperaturen aus feinmaschigem Nickeldrahtnetz bestand, für hohe Temperaturen

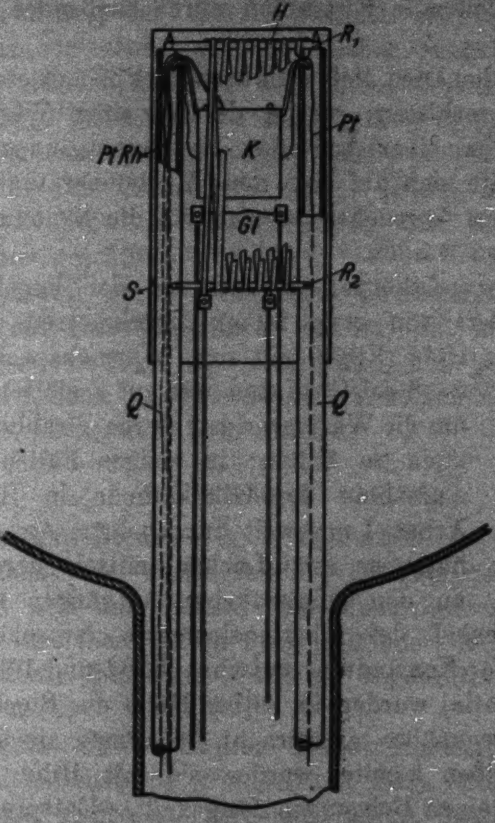


Fig. 2

---

es ließen sich mit einer kleinen Ausführung auch Elektrizitätsmengen von weniger als 1 Coul auf etwa 1 Proz. genau ermitteln. Dieses Verfahren war indessen für große Meßreihen zu zeitraubend, und es wurden daher thoriierte Wolframdrähte (18) verwandt, mit denen man wegen der geringen Wärmestrahlung schon von etwa 50° C an messen konnte. Bei höheren Temperaturen wurde die Emission des reinen Wolframs wegen noch besserer Konstanz vorgezogen.

aus 0,02 mm starkem Platinblech, weil er hier zugleich die Heizenergie des Platinbandes *H* nach innen konzentrieren sollte. Sämtliche Stromleitungen wurden durch den Metallkonus nach unten geführt und gingen dort durch Kittstellen ins Freie. Um den Dampfdruck des Siegellacks klein zu halten, wurden alle Kittstellen durch fließendes Wasser gekühlt.

Durch den Ofen ließ sich der Block *K* mit etwa 200 Watt auf 1000° C erhitzen; wegen der geringen Wärmekapazität folgte der Ofen einer Änderung der Heizspannung sehr rasch, d. h. er stellte sich auf eine neue Meßtemperatur schnell ein; während eines Versuches aber mußte die Spannung gut konstant gehalten werden.

Der Versuchskörper *K* hatte in der Regel die Form eines Zylinders von etwa 20 mm Durchmesser, etwa 22 mm Höhe (Fig. 3) mit einer Wärmekapazität von etwa 5—8 cal/Grad und war gut geglättet und poliert, um die Wärmeverluste durch Strahlung möglichst klein zu halten; in einigen Fällen war er zur Aufnahme der Glühkathode in Richtung der Achse 7 mm weit durchbohrt. Am oberen Rand hatte er zwei Löcher, mittels deren man ihn an den Quarzhäkchen aufhängen konnte. Die beiden Schenkel des Thermoelementes (zwischen 50° und 800° C Kupfer-Konstantan, zwischen 500° und 1000° C Platin-Rhodium-Platin) wurden in halber Höhe des Blockes einander diametral gegenüber angebracht. Da man sie nicht anlöten oder -schweißen konnte, wurden sie mit Hilfe von Metallstiften in kleinen Bohrungen festgekeilt. Entsprechend dieser Befestigung bildete der Versuchskörper selbst die warme Lötstelle. Wenn die Temperatur ausgeglichen war, mußte sie also unbedingt richtig angezeigt werden. Das war natürlich wichtig, da es sich hier um die Messung kleiner Temperaturdifferenzen (3—5°) handelte. Die Befestigung durch Klemmen war im Vakuum sehr zuverlässig, da beim Entgasen des Blockes isolierende Verunreinigungen abdampften, und da infolge der Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen die Metalle leicht miteinander verschweißten. Dieser Umstand gefährdete indessen (zusammen mit dem er-

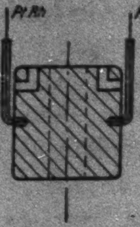


Fig. 3

höhten Dampfdruck der Metalle) die Richtigkeit der Temperaturanzeige, weil die Thermokraft in Gebieten eines starken Temperaturgefälles, wie es in der Nähe des Blockes auftrat, gegen Verunreinigungen sehr empfindlich ist. Sollte die Meßreihe auf hohe Temperaturen ausgedehnt werden, so wurden, um eine Verunreinigung der thermoelektrisch wirksamen Stellen zu verhindern, in etwas größere Löcher zunächst 1,5 mm starke Stifte aus den Metallen des Thermoelementes, also Cu und Konst. bzw. PtRh und Pt festgekeilt (Fig. 3). Diese erhielten im Zentrum 0,5 mm weite Löcher, und darin geschah die Befestigung der Drähte wie oben. Gegen Metalldämpfe wurden die Drähte bis unmittelbar an den Körper durch Quarzkapillaren geschützt.

Die Apparatur wurde vor jeder Versuchsreihe stunden- bis tagelang auf eine Temperatur erhitzt, die höher als die Versuchstemperatur lag, um adsorbierte und gelöste Gase möglichst weitgehend zu entfernen. Zum selben Zweck wurde der Block mit Elektronen bombardiert.

c) Schaltung

Die Schaltung ist aus Fig. 4 zu ersehen.

Die Glühkathode wurde mit 6—10 Volt geheizt; zum Bombardieren und zum Heizen des Ofens dienten 180 oder 220 Volt, in einzelnen Fällen auch 110 oder 300 Volt. Die elektromagnetische Sicherung *S* lag als Schutz vor dem Milliamperemeter i_x.

Die Thermokraft des Kupfer–Konstantanelementes wurde in der normalen Schaltung (Fig. 4a) mit Hilfe eines Kompensationsapparates gemessen, an den mittels eines Potentiometers *P* etwa 50 MV. gelegt waren. Diese Anordnung hat indessen den Nachteil, daß mit wachsender Thermokraft (Temperatur) der Widerstand des Thermokreises zunimmt, und dadurch die Empfindlichkeit der Schaltung geringer wird. Infolgedessen erwies es sich beim PtRh–Pt-Element wegen seiner etwa 5 mal geringeren Thermokraft als zweckmäßig, die Lage von Potentiometer und Kompensationsapparat zu vertauschen (Fig. 4b). Das Thermoelement lag nunmehr an einem konstanten kleinen Widerstand, der so gewählt wurde, daß sich das Nullgalvanometer *G* gerade aperiodisch einstellte. Die

Beziehung zwischen Thermokraft und Widerstand am Kompensationsapparat war bei dieser Schaltung zwar nicht mehr ganz linear und mußte berechnet werden, dafür besaß aber die Empfindlichkeit wieder die erforderliche Größe.

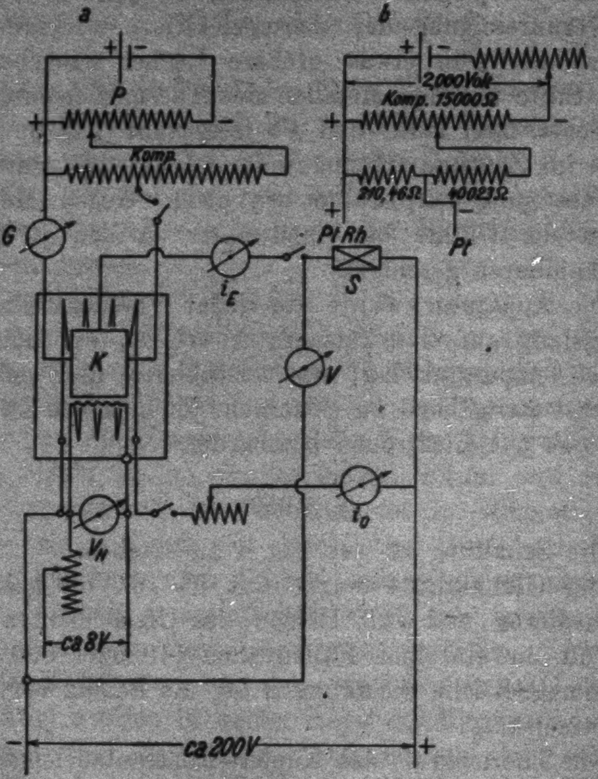


Fig. 4

III. Die Ermittelung der Versuchsdaten

Zum Beginn einer Versuchsreihe wurde zunächst die Heizung der Ofenwickelung so eingestellt, daß sich der Versuchskörper langsam erwärmte. Die Ablesung der Temperatur erfolgte nach jeder halben Minute; wenn der Gang regelmäßig geworden war, wurde Spannung angelegt und $^1/_2$—1 Minute lang geheizt. In dieser Zeit wurde die Stromstärke und Spannung abgelesen. $^1/_2$ Minute nach dem Abschalten der Spannung begann die Beobachtung der Nachperiode, die nach 3—5 Minuten abgebrochen werden konnte.

Zur Ermittelung einer Molwärme mußten nach der Formel

$$C_p = \frac{i \cdot t \cdot (V_k + V + V_a) \cdot M}{4{,}185 \cdot G \cdot \Delta T}$$

die Größen

1. Stromstärke i,
2. Spannungsdifferenz $V_k + V + V_a$,
3. Temperaturdifferenz ΔT (und Versuchstemperatur),
4. Heizdauer t,
5. Gewicht G des Körpers

gemessen werden.

1. Es empfahl sich unter den gegebenen Verhältnissen, mit gesättigtem, von der Spannung unabhängigem Strom zu arbeiten, der sich nach der bekannten Emissionsformel

$$i = A\, T_k^2 \cdot e^{-\frac{b}{T_k}} = f(T_k)$$

durch die Temperatur T_k der Glühkathode regulieren ließ. Die Stromstärke änderte sich mitunter ein wenig; es wurde daher zur Berechnung ihr zeitlicher Mittelwert eingesetzt. Dieser betrug 10—20 Milliampere und wurde an einem Nadirinstrument mit einer Genauigkeit von ± 0,1 Proz. abgelesen.[1] Das Instrument wurde durch Kompensation des Spannungsabfalles und Messung des Widerstandes mehrmals geeicht.

2. Die Spannung V wurde an zwei mehrmals nachgeeichten Präzisionsspannungszeigern von **Siemens & Halske** mit verschiedenen Meßbereichen auf ± 0,2 Volt genau abgelesen. Hierzu mußte entsprechend der Schaltung (Fig. 4) die Hälfte des Spannungsgefälles V_H zugezählt werden, das durch den Heizstrom in der Glühkathode erzeugt wurde.[2] Der Spannungsabfall in den Zuleitungen betrug maximal 0,1 Volt und konnte daher vernachlässigt werden.

---

[1] Bei hohen Temperaturen schlug sich bisweilen durch Kondensation von Metalldampf und -oxyd eine dünne leitende Schicht auf den isolierenden Quarzteilen nieder, so daß beim Anlegen der Spannung ein Strom bis zu 0,1 Milliampere floß, auch wenn die Kathode nicht glühte. Dieser Zusatz wurde zwischen den Messungen bestimmt und als Korrektion in Anrechnung gebracht.

[2] Da die Dichte des Emissionsstromes auf der ganzen Oberfläche des Glühdrahtes nahezu konstant war, besaß ein Elektron beim Verlassen der Oberfläche gegen das positive Ende des Drahtes im Mittel die potentielle Energie $e \cdot \frac{V_H}{2}$.

3. Zur Messung der Temperatur fand bei tieferen Temperaturen das Thermoelement Kupfer–Konstantan wegen seiner großen Empfindlichkeit Verwendung. Die Eichung und Nachprüfung geschah mit den Schmelzpunkten von Sn, Pb, Zn, Sb und Ag; durch die Punkte wurde eine Kurve 3. Grades gelegt. Das Element war *im Vakuum* bis etwa 750° C durchaus zuverlässig; darüber hinaus erschien jedoch seine Verwendung auch im Hochvakuum wegen der Verdampfung des Kupfers nicht mehr einwandfrei; für exakte Temperaturmessungen kommt hier nur noch Platin–Rhodium–Platin in Frage. Dieses Element wurde mit Eichtabellen von Heraeus bezogen und durch den Schmelzpunkt von Sb und den A_3-Umwandlungspunkt des reinen Eisens nachgeprüft. Die Übereinstimmung lag innerhalb der von der Firma angegebenen Fehlergrenzen. Mit Hilfe der Schaltungen Fig. 4a und 4b konnte man noch eine Änderung von $^1/_{100}{}^0$ feststellen. Die Kurven für die Thermokraft und ihren Temperaturkoeffizienten wurden aufgezeichnet und mit sehr großer Genauigkeit graphisch ausgewertet.

Der Versuchskörper wurde in der Regel um etwa 3—6° erhitzt. Die untere Grenze von 3° war durch die Unsicherheit der Gangextrapolation bedingt, die natürlich bei kleinen Temperaturdifferenzen prozentual stärker ins Gewicht fällt, wie man z. B. aus der Streuung der Messungen an Blei in der Nähe des Schmelzpunktes erkennt (S. 185). Da die Nachperioden dreimal so weit extrapoliert werden mußten, wie die Vorperioden, war es empfehlenswert, die Versuche so einzurichten, daß die Nachperiode möglichst klein, im Idealfall gleich Null wurde. Dann ließen sich auch Unregelmäßigkeiten, wie sie durch Gasentbindung, schlechten Wärmeausgleich oder Inkonstanz des Heizstromes auftraten, viel besser erkennen.

4. Die Heizdauer wurde mit einer Fünfzigstelsekunden-Stoppuhr gemessen; das Stoppen bewirkte ein Hebel, der gleichzeitig die Spannung ein- und ausschaltete.

5. Die Versuchskörper wogen in der Regel etwa 50 g. Die Wärmekapazität der Platinkeile sowie des Thermoelementes und der Aufhängevorrichtung, soweit diese mit erwärmt werden konnten, betrug ungefähr 0,1 Proz. von der des Versuchskörpers und wurde mit angerechnet.

IV. Berechnung der Ergebnisse; Korrektionen

Ehe man die dem Versuchskörper *zugeführte* gemessene *Heizenergie* $E = i \cdot t \cdot \Sigma V$ zur Berechnung der spezifischen Wärme verwenden konnte, mußte man noch, wie z. T. schon erwähnt, einige Korrektionen anbringen. Es war ferner zu berücksichtigen, daß der Körper infolge des Wärmeaustausches mit der Umgebung (positive oder negative) *Energieverluste* erlitt, die durch die Gangbeobachtung eliminiert wurden.

a) *Energiezufuhr.* Zur Berechnung der *Anfangsenergie* $V_k = 1{,}725 \cdot 10^{-4} T_k$ Volt mußte die Temperatur der Kathode bekannt sein. Nach der Größe der Heizenergie (14) und der Emission schwankte sie im Laufe der Versuche um 2500° abs. Da erst 500° eine Unsicherheit von 0,1 Volt bedingten, wurde V_k durchweg mit 0,4 Volt in Anrechnung gebracht.

Die *Kondensationsenergie* V_a wurde bisher zuverlässig nur für Wolfram und Platin durch Aufnahme der $i - T$-Kurven von Glühelektronen bestimmt. Für einen Teil der hier in Betracht kommenden Stoffe findet man Daten, die durch direkte Messung der Kondensationswärme der Elektronen gewonnen sind (15) und um 5 Volt herumliegen. Dieser Wert wurde vorläufig näherungsweise auch da eingesetzt, wo Angaben für V_a fehlen; der dadurch bedingte Fehler beträgt höchstens ± 0,5 Proz.

Durch die *Verdampfung* der *Elektronen* aus der Glühkathode und infolge der *Schwächung des Heizstromes* durch den Emissionsstrom i_E wurde dem Glühdraht während der Heizperiode Leistung im Betrag von $\Delta L_H = i_E (V_W + V_H)$ Watt (V_W = Austrittsarbeit für Wolfram, V_H = Heizspannung) entzogen. Die dadurch bedingte Abkühlung des Drahtes wurde teilweise durch die dabei auftretende Widerstandsverminderung[1] kompensiert, die mit sinkender Temperatur bei konstanter Heizspannung V_H eine Erhöhung der Heizstromstärke bewirkte. Kombiniert man die Formel für w mit dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz, so kann man unter Berücksichtigung der Größe ΔL_H leicht die Temperaturerniedrigung von T_1 (vor der Heizung) auf T_2 (während der Emission) berechnen. Die Wärmestrahlung der Glühkathode sinkt um

---

[1] Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Wolfram ist bei 2500° abs. durch $w = w_0 (1 + 0{,}0063 (T - 273))$ gegeben (14).

$$\frac{\Delta L_s}{L_s} = 100 \frac{T_1^4 - T_2^4}{T_1^4} \text{ Proz.}$$

Aus den Gängen der Versuchsreihen ließ sich wiederum nach Stefan-Boltzmann berechnen, daß von der gesamten Wärmestrahlung der Kathode bei der Anordnung derselben unter dem Block $x = 10$ Proz., bei zentraler Anordnung $x = 70$ Proz. vom Block absorbiert wurden. Bei $V_W = 4{,}5$ Volt, $V_H = 6$ Volt, $i_E = 0{,}02$ Ampere und $\Sigma V = 200$ Volt findet man: $\Delta L_H / L_H = 4{,}5$ Proz., $T_1 = 2550^0$, $T_2 = 2530^0$ abs., $\Delta L_s / L_s = 3{,}7$ Proz. Diese Abkühlung der Glühkathode wirkte offenbar wie eine Verminderung der elektrischen Heizleistung $L_e = i_E \cdot \Sigma V$ bei konstanter Drahttemperatur T_1 um

$$\frac{\Delta L_e}{L_e} = \frac{1}{L_e} \cdot x L_s \cdot \frac{\Delta L_s}{L_s} = 0{,}48 \quad \text{bzw.} \quad 3{,}2 \text{ Proz.}$$

je nach der Anordnung der Kathode; eine kleine Änderung von L_e beeinflußte diese Größen sehr wenig.

b) *Energieverluste.* Die Gänge waren bei tieferen Temperaturen weitgehend linear; ihre Auswertung erfolgte daher bis 700° C mit genügender Genauigkeit durch lineare oder quadratische Extrapolation auf die mittlere Heizdauer.[1] Bei hohen Temperaturen verliefen die Gänge gekrümmt, und die Voraussetzungen dieses einfachen Verfahrens waren nicht mehr erfüllt; es mußte daher das exakte Verfahren der graphischen Auswertung nach Regnault und Pfaundler angewandt werden (16). Die Bedingungen für die Gültigkeit dieses Verfahrens sind, daß die Temperatur über die ganze strahlende Oberfläche konstant und auch in ihrem Verlauf während der Heizperiode bekannt ist. Wenn man nun auch mit genügender Annäherung einen linearen Anstieg annehmen konnte[2], so war doch die erste Bedingung bei der Anordnung

---

[1] Da man innerhalb des kleinen Bereiches von höchstens 10°, über den sich ein Versuch erstreckte, die Thermokraft näherungsweise als linear mit der Temperatur veränderlich ansehen darf, wurde die Gangkorrektion an den beobachteten Werten der Thermokraft e angebracht, und man erhielt dann die korrigierte Temperaturdifferenz als

$$\Delta T = \frac{\Delta e}{\frac{d e}{d T}}.$$

[2] Eine direkte Messung des Temperaturverlaufs während der Heizperiode wäre mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft gewesen, da der Anstieg sehr rasch erfolgte.

der Glühkathode *unter* dem Block nicht völlig erfüllt; es trat in diesem während der (einseitigen) Heizung ein Temperaturgefälle von mehreren Graden auf, und die bombardierten Teile der Oberfläche waren vermutlich stark überhitzt. Immerhin zeigte wohl das Thermoelement infolge seiner Anordnung (Fig. 3) nahezu eine mittlere Oberflächentemperatur an, und die Abweichung von derselben konnte bis etwa 700° C vernachlässigt werden, wie vergleichende Messungen mit der im folgenden beschriebenen Anordnung zeigten. Bei hohen Temperaturen mußte indessen wegen der größeren Strahlungsverluste die Glühkathode zentrisch in einer axialen Bohrung des Zylinders angebracht werden (vgl. die gestrichelten Linien in Fig. 3), so daß die überhitzten Stellen ihre Energie nicht ausstrahlen konnten. Es trat jetzt nur noch ein kleines Temperaturgefälle im Inneren des Blockes auf, das nach wenigen Sekunden ausgeglichen war; näherungsweise konnte berechnet werden, um wieviel Sekunden nach Beginn der Energiezufuhr der Temperaturanstieg an der äußeren, strahlenden Oberfläche, an der sich das Thermoelement befand, einsetzte. Man kann nämlich annehmen, daß sich während der Heizung im Block sehr bald ein konstantes Temperaturgefälle einstellte, dessen Verlauf sich mit Hilfe der Wärmeleitungsgleichung für den nichtstationären Zustand leicht berechnen läßt. Der Temperaturanstieg begann offenbar an der Außenfläche näherungsweise dann, wenn dem vorher gleichtemperierten Block genügend Wärme zugeführt war, um dieses Temperaturgefälle herzustellen. Man findet für die Nachhinkdauer für Eisen etwa $^1/_2$ sec, und auch für eine Legierung höchstens $1^1/_2$ sec, was einer Korrektion der spezifischen Wärme um etwa 1 Proz. entspricht.

Damit ließ sich die Gangkurve vollständig zeichnen und auch bei den höchsten Temperaturen noch mit etwa 1,5 Proz. Sicherheit auswerten. Die „Außentemperatur“ ergab sich dabei nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz aus der Vor- und Nachperiode.

Die Größe der voneinander unabhängigen systematischen Fehler f kann man nach den vorangehenden Erörterungen folgendermaßen einschätzen:

	200° C		950° C	
	$f \cdot 10^2$	$f^2 \cdot 10^4$	$f \cdot 10^2$	$f^2 \cdot 10^4$
Stromstärke i	0,3	0,09	0,3	0,09
Spannung V	0,3	0,09	0,3	0,09
Kondensationswärme V_A . .	0,5	0,25	0,5	0,25
Strahlungskorrektion . . .	0,2	0,04	1,0	1,00
Gangauswertung ΔT	0,3	0,09	1,5	2,25
Eichung des Thermoelementes	0,3	0,09	0,8	0,64
Heizdauer t	0,2	0,04	0,2	0,04
Gewicht G	0,1	0,01	0,1	0,01
	$\Sigma f^2 = \pm 0{,}70\,\%$		$\Sigma f^2 = 4{,}37\,\%$	
	$\sqrt{\Sigma f^2} = \pm 0{,}85\,\%$		$\sqrt{\Sigma f^2} = \pm 2{,}1\,\%$	

Die Fehlergrenzen der ausgeglichenen Kurven steigen also von ± 0,9 Proz. bei tiefen Temperaturen hauptsächlich infolge der Zunahme der Wärmeverluste bis auf ± 2,1 Proz. bei etwa 950°.

V. Weitere Fehlermöglichkeiten

Wie die folgenden Ergebnisse zeigen, hat sich die Methode in einer Reihe von Fällen gut bewährt. Es sei jedoch erwähnt, daß neben den vorher genannten stets vorhandenen Fehlern weitere der Methode eigentümliche Fehler hinzutreten konnten. Unter gewissen ungünstigen Bedingungen wurden diese so groß, daß sich die Meßergebnisse nicht mehr verwerten ließen; man konnte jedoch ihr Auftreten an einer außergewöhnlich starken Streuung mit Sicherheit erkennen.

Die Hauptschwierigkeit, die mit der oben beschriebenen Apparatur nicht in allen Fällen völlig überwunden werden konnte, war die Durchführung einer genügenden *Entgasung* der Versuchskörper.

Nach den Erfahrungen vieler Forscher ist das völlige Austreiben aller Gasreste schon bei dünnen Folien nur durch langdauerndes Erhitzen bis dicht an den Schmelzpunkt möglich (17). Die zur Verwendung kommenden Blöcke von etwa 20 mm Dicke konnten nun häufig nur unterhalb von 1000° C entgast werden, da sonst durch beträchtliche Verdampfung der Metalle (Cu, Mn, bei 1000° C auch schon merklich Fe) und Kondensation an kälteren Stellen das Thermoelement und die Isolation geschädigt werden konnte. Messungen zwischen 700° und 1000° C sind deswegen nur bei vakuumgeschmolzenem Metall[1]) völlig einwandfrei durchgeführt worden, während andere Substanzen in der Regel zu hohe Werte für die spezifischen Wärmen lieferten.

---

[1]) Die vakuumgeschmolzenen Metalle lieferte liebenswürdigerweise die Firma **Heraeus**; ferner stellte sie einen Versuchskörper aus Platin leihweise zur Verfügung, wofür ihr auch hier bestens gedankt sei.

Gasreste lassen aus mehreren Gründen die Molwärmen zu hoch erscheinen: Wenn Elektronen mit Gasmolekülen zusammenstoßen, zerspalten sie diese häufig unter Energieverlust in Gasionen und neue Elektronen. Diese werden in der Stromstärke voll mit gemessen, obwohl sie nur einen Teil des Feldes durchflogen haben. Vor allem aber wirkt die Vergrößerung der Wärmeverluste durch *Gasleitung* störend.

Besonders gut ließen sich diese Erscheinungen an nicht im Vakuum geschmolzenem Platin studieren, an dem Meßreihen zwischen 500° und 1000° C aufgenommen wurden.[1] Die spezifischen Wärmen von Pt sind von mehreren Forschern (18, 19, 20) sehr sorgfältig und mit übereinstimmendem Ergebnis untersucht worden, so daß sie bei 1000° auf etwa 2 Proz. sicher sein dürften. Die eigenen Werte lagen schon bei 500° etwa 1 Proz. höher, und diese Abweichung stieg bei 1000° C auf etwa 12 Proz. Außerdem streuten die Werte sehr stark. Es wurden daher die Nachperioden besonders sorgfältig untersucht, und dabei zeigte sich, daß sie im ersten Teil gegen die Abszisse stets konvex gekrümmt waren, auch wenn die Temperatur späterhin weiter anstieg. Offenbar ist das darauf zurückzuführen, daß durch das Elektronenbombardement an den stark überhitzten getroffenen Stellen Gas ausgelöst wurde. Dieses vergrößerte plötzlich die Wärmeverluste des Blockes (die Wärmeleitfähigkeit von Gasen ist bei kleinen Drucken proportional der Gasdichte), wurde aber nach Beendigung der Heizung in $^1/_2$—1 Minute wieder weggepumpt, was man daran erkannte, daß die Konstante des Newtonschen Abkühlungsgesetzes für die Vorperiode und das Ende der Nachperiode gleich groß war. Dazwischen aber wurden nicht nur die Wärmeverluste stark vergrößert, sondern auch die scheinbare Außentemperatur herabgesetzt. Die Umgebung des Blockes befand sich ja etwa zu $^1/_4$ auf höherer Temperatur als dieser (Glühkathode *Gl* und Heizwickelung *H* in Fig. 2), zu $^3/_4$ aber war sie mehrere 100° kälter als der Block (Strahlungsschutz *S*), so daß durch das Gas mehr Wärme ab- als zugeführt wurde.

Für die Richtigkeit dieser Überlegungen spricht der Umstand, daß die Abweichung der spezifischen Wärmen mit der Temperatur, d. h. mit der Diffusionsgeschwindigkeit des Gases durchs Metall, zunahm, nach 12stündigem starken Erhitzen verbunden mit Elektronenbombardement aber bei 1000° C von 12 Proz. auf etwa 5 Proz. herabging; eine weitere Verminderung war allerdings dann nicht mehr zu erreichen, vermutlich da Platin viel Wasserstoff enthält.

Versuche mit so entstellten Gängen ließen sich nicht exakt auswerten und blieben unberücksichtigt.

Eine weitere Fehlerquelle war die schon erwähnte Möglichkeit der Verunreinigung des *Thermoelementes* durch *Metalldämpfe*. Nach längeren Meßreihen bei hohen Temperaturen wurden daher einige Messungen bei tiefen Temperaturen wiederholt, um die Unversehrtheit des Elementes festzustellen.

---

[1] Vgl. Anm. 1, S. 180.

Da es nicht ganz leicht sein dürfte, die geschilderten Fehlerquellen in allen Fällen restlos zu beseitigen, wird es sich bei einer Fortsetzung der Versuche empfehlen, tiefer greifende Änderungen an der Methode vorzunehmen. Es wird z. B. vorteilhaft sein, die Kathodenstrahlen durch Wärmestrahlung zu ersetzen, die von einem sehr dünnen Heizdraht ausgeht und praktisch quantitativ zur Absorption gebracht werden kann, wenn dieser in einem Hohlraum im Innern des Versuchskörpers ausgespannt ist.[1]

VI. Versuchsergebnisse

Die Methode wurde an einer Reihe z. T. sehr verschiedenartiger Substanzen geprüft, um ihre vielseitige Brauchbarkeit zu zeigen. Die gewonnenen Ergebnisse sind in den folgenden Figuren eingetragen und durch Kurven verbunden. In den Tabellen sind die ausgeglichenen Werte der Kurven verzeichnet.

1. Kupfer

Zur Verwendung kam vakuumgeschmolzenes Kupfer mit einem Zusatz von 0,1 Proz. Nickel. Die Messungen wurden mit dem Thermoelement Kupfer–Konstantan bis etwa 950° C ausgedehnt; die Kathode befand sich unter dem Block. Da jedoch für die Richtigkeit der Messungen oberhalb 800° C nach den obigen Ausführungen keine Gewähr besteht, ist die Reihe nur bis 800° C angegeben.

Kupfer

100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°
0,0947	0,0978	0,1004	0,1028	0,1050	0,1073	0,1096	0,1120

Da beim Kupfer genügend Daten für die Berechnung der Differenz $\frac{C_p}{C_v} - 1$ vorliegen[2]) läßt sich aus den gemessenen C_p-Werten die Kurve der Molarwärme C_v bei konstantem

---

1) Entsprechende Versuche sind im hiesigen Institut in Aussicht genommen.

2) Die Werte für $\frac{C_p}{C_v} - 1$ in der obenstehenden Tabelle wurden einer von A. Eucken bearbeiteten Zusammenstellung entnommen, die demnächst in dem Wienschen Handbuch der Experimentalphysik erscheinen wird; sie sind nach den neuesten Messungen des Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilität berechnet, wobei letztere linear für hohe Temperaturen extrapoliert wurde.

Volumen ermitteln (Fig. 5). Trotz der starken Zunahme von $\frac{C_p}{C_v} - 1$ überschreitet C_v mit wachsender Temperatur den Dulong-Petitschen Wert beträchtlich. Nach Born und Brody (22) und Schrödinger (54) sollte sich die Differenz von C_v gegen C_{v_0} (den normalen Verlauf nach der Debyeschen Funktion) nach der Formel $C_v - C_{v_0} = C_{v_0}\,a\,T$ linear mit der Temperatur ändern. Nach einer Berechnung, die von Magnus (55) mit älterem Versuchsmaterial ausgeführt wurde, schien dies auch der Fall zu sein. Wenn man jedoch aus den eigenen Messungen unter Berücksichtigung des bei tiefen Temperaturen gefundenen Θ-Wertes 321 (21, 56) die Größe a berechnet, so ergibt sich nach der folgenden Tabelle, daß diese von 100° C bis 800° C etwa auf das Doppelte ansteigt, während sie für $\Theta = 360°$ näherungsweise einen konstanten Wert besitzen würde.

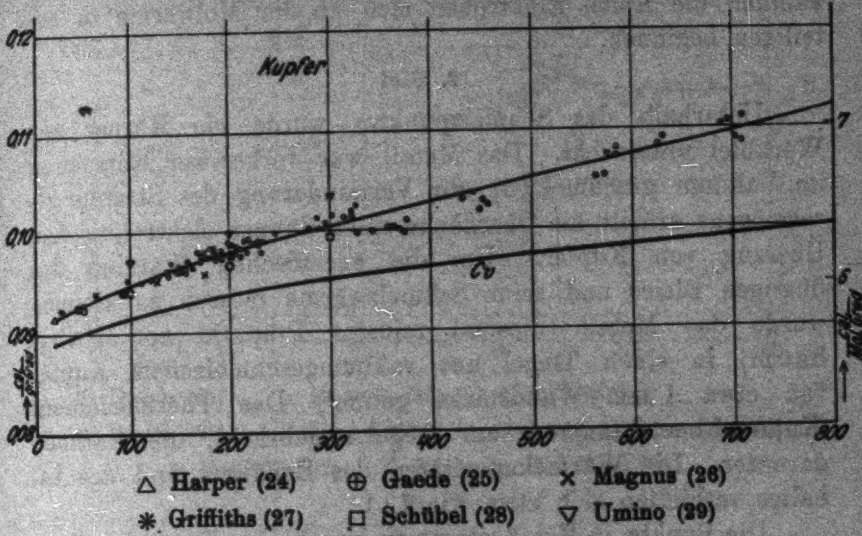


Fig. 5

T	C_p	$\left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right) \cdot 100$	C_v	C_{v_0} $\Theta = 321$	$a \cdot 10^5$	C_{v_0} $\Theta = 360$	$a \cdot 10^5$
293	5,81	2,8	5,65	5,61	2,4	5,53	7,4
373	6,03	3,7	5,81	5,74	3,3	5,67	6,6
773	6,68	8,0	6,19	5,91	6,2	5,89	6,6
1073	7,13	12,0	6,36	5,93	6,8	5,93	7,3

Eine Änderung von Θ mit der Temperatur sollte nach der Theorie (23) jedoch im entgegengesetzten Sinne erfolgen, und ein Wert von $\Theta = 360^\circ$ ist daher als sehr unwahrscheinlich anzusehen. Lehnt man deshalb auch diese Deutung ab, so bleibt nur übrig, den Anstieg des Koeffizienten a mit der Temperatur als reell anzunehmen.[1] Da das Kupfer eine so hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt, liegt es nahe, auf eine Theorie zurückzukommen, die bereits häufig befürwortet (57, 58, 59) aber auch von anderer Seite abgelehnt wurde (60), daß hier nämlich die freien Elektronen sich an der Molwärme zu beteiligen beginnen.

2. Blei

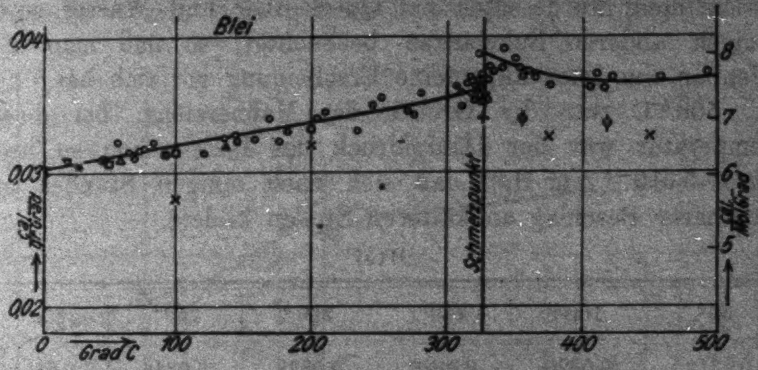
Unterhalb des Schmelzpunktes wurde ein Körper aus Werkblei untersucht. Das Metall war vorher zur Entgasung im Vakuum geschmolzen; zur Verminderung des Strahlungsvermögens erhielt die Oberfläche einen dünnen elektrolytischen Überzug von Kupfer. Um die spezifischen Wärmen des flüssigen Bleies und seine Schmelzwärme messen zu können, wurde das Metall (diesmal reinstes Präparat von Kahlbaum) in einen Tiegel aus vakuumgeschmolzenem Kupfer von etwa 1 mm Wandstärke getan.[2] Das Thermoelement (Kupfer-Konstantan) war am Tiegel angebracht, die Kathode darunter. Die Wärmekapazitäten des Behälters und des Inhaltes verhielten sich etwa wie 1 : 1.

Die Punkte in Fig. 6 stammen von beiden Versuchsreihen, und zwar reicht die erste bis 300°, während die zweite bei 200° C beginnt, so daß sich zwischen 200° und 300° beide überdecken. Da sich die spezifische Wärme einer Legierung nach den bisherigen Erfahrungen mit ziemlich weitgehender Annäherung additiv aus der der Komponenten zusammensetzt, macht eine Verunreinigung von 1 Proz. nicht viel aus. Man kann also die Werte des Werkbleis innerhalb der Meßgenauigkeit mit denen für reines Blei identifizieren. Erhebliche Unterschiede treten jedoch in der Nähe von Umwandlungspunkten auf. Beim Werkblei steigen z. B. schon bei 300° C die spezifischen Wärmen stark an[1]), ein Zeichen, daß schon hier der Schmelzprozeß beginnt, der sich ja bekanntlich bei Legierungen über ein Intervall erstreckt. Beim reinen Blei hingegen ist davon nichts zu merken; es steigt weiterhin nahezu linear bis zum Schmelzpunkt an. Besonders zahlreiche Messungen wurden in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes vorgenommen, um festzustellen, ob irgendein Zeichen eines vorher beginnenden Anstieges sich bemerkbar mache. Aber selbst, als die Messungen auf Kosten ihrer Genauigkeit mit Heizintervallen von nur 2° bis auf etwa 0,3° an den Schmelzpunkt herangeführt wurden, war keine Spur davon zu bemerken.

---

[1] Während die C_p-Kurve zwischen 0 und 100° C durch zahlreiche Beobachter (Fig. 5) sehr genau festgelegt ist, kann man die Fehlergrenzen für C_p und $\frac{C_p}{C_v} - 1$ bei 800° zu je 2 Proz. annehmen; da für C_v die Abweichung vom linearen Verlauf bei 800° C 4 Proz. ausmacht, könnte sie also gerade noch durch Fehler vorgetäuscht sein, sie liegt jedoch so nahe an der Fehlergrenze, daß sie vermutlich reell ist.

[2] Damit sich das Blei nicht bei hohen Temperaturen mit dem Kupfer legierte, wurde der Tiegel durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure innen mit einer dichten Oxydschicht überzogen, die eine direkte Berührung der Metalle verhinderte, ohne den Wärmeausgleich wesentlich zu verschlechtern.



⊕ Gaede (25) △ Magnus (26) □ Schübel (28)
× Umino (29) + Jitaka (30) ▽ Jaeger u. Diesselhorst (31)
✳ Griffiths (32) ⌽ Dixon u. Rodebush (33)

Fig. 6

Oberhalb des Schmelzpunktes setzt die spezifische Wärme mit einem etwa 7 Proz. höheren Wert ein. Andere Beobachter (29, 30) fanden mit dem Kalorimeter einen Abfall. Die kalorimetrischen Messungen sind indessen oberhalb des Schmelzpunktes unsicherer, da dort stets die Schmelzwärme mitgemessen wird, die etwa das 150fache der spezifischen Wärme und daher etwa ein Drittel des gesamten Wärmeinhalts gegen 0° C ausmacht, während die eigenen Messungen unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes unter gleichen Bedingungen ausgeführt werden.

---

[1]) Z. B. wurde gefunden: bei 300° C 0,068 cal.
bei 302° C 0,073 cal.

Oberhalb des Schmelzpunktes fällt die Kurve zunächst ab und geht bei etwa 435° durch ein flaches Minimum. Diese Erscheinung wurde auch bei Quecksilber und Wasser sowie einigen anderen Substanzen beobachtet, so daß man hier offenbar eine ganz allgemeine Erscheinung vor sich hat.[1]

500° C war die Grenze des Meßbereichs; bei dieser Temperatur war der Dampfdruck des Bleis schon so hoch (etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg), daß sich nach einigen Stunden ein sichtbarer Beschlag an kälteren Stellen bildete.

Blei

50°	100°	150°	200°	250°	300°
0,0312	0,0320	0,0329	0,0338	0,0346	0,0356

327°	327°	360°	400°	450°	500°
0,0362	0,0388	0,0375	0,0368	0,0366	0,0370

Es wurde auch die Schmelzwärme des Bleis bestimmt; der Mittelwert aus fünf Messungen ist 5,65 ± 0,06 cal/g.

Von anderen Beobachtern wurde gefunden:

Robertson (34)	6,45 cal/g
Glaser (35)	4,78 „
Wüst, Meuthen u. Durrer (20) . . .	5,47 „
Jitaka (30)	5,53 „
Umino (29)	5,50 „

3. Zinn

Die Versuche an Zinn wurden mit nur 8,4 g (etwa 1 cm^3) Substanz ausgeführt, um zu prüfen, ob sich auch bei kleiner Wärmekapazität eine genügende Meßgenauigkeit erzielen ließe.

---

[1] Vgl. (23).

Der Tiegel wurde aus Eisen angefertigt.[1] Er verbrauchte etwa doppelt soviel Wärme als sein Inhalt, trotzdem seine Wände sehr dünn abgedreht waren, da bei abnehmenden Dimensionen die Oberfläche sich weniger verkleinert als das Volumen, und da die Wärmekapazität pro Volumeneinheit beim Zinn nur etwa halb so groß ist, wie beim Eisen. Der Wärmeausgleich ging natürlich in dem kleinen Körper rasch vor sich. Die Gänge waren bis 300° noch recht gut, aber oberhalb 400° wurden sie sehr groß und unregelmäßig. Trotzdem die Werte dort graphisch berechnet wurden, ist die Streuung sehr groß, und bei 600° waren die Messungen nicht mehr brauchbar.

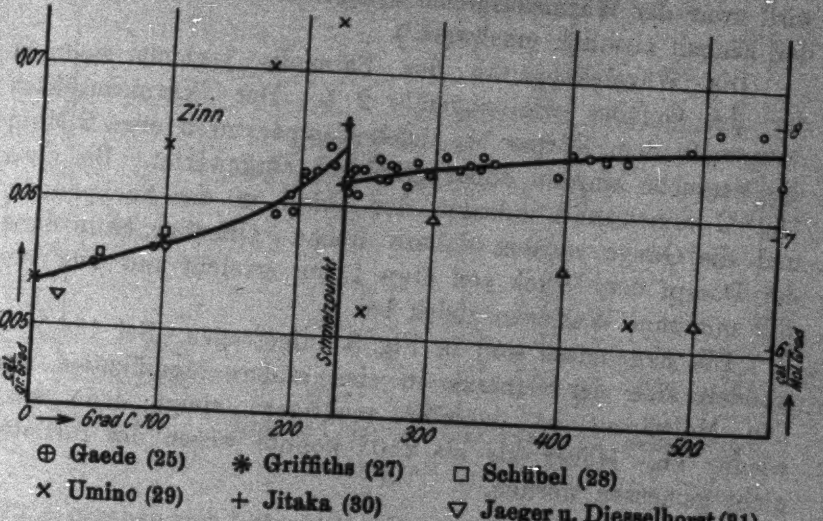


Fig. 7

Als Thermoelement wurde Pt–Rh–Pt genommen; leider stand für das Element bei den tiefen Temperaturen in der Nähe des Zinnschmelzpunktes keine zuverlässige Eichkurve zur Verfügung; die Absolutwerte sind daher in dieser Gegend um etwa 10 Proz. unsicher. Oberhalb 400° C ist die Eichung zuverlässig.

---

[1] Als Behälter diente zunächst, wie beim Blei, ein innen oxydierter Kupfertiegel. Bei 500° C hatte jedoch das Zinn nach etwa 2 Stunden trotz der Oxydschicht mehrere große Löcher durch die 1 mm starke Wand gefressen. Da nach dem Schmelzdiagramm Eisen viel weniger angegriffen wird, wurde der Tiegel nun aus diesem Material hergestellt. Er erhielt wiederum innen eine dichte Oxydschicht.

Auf eine zahlenmäßige Wiedergabe der Ergebnisse wird wegen ihrer Unzuverlässigkeit hier verzichtet.

4. Ammoniumchlorid

Um festzustellen, ob die Methode auch bei Isolatoren trotz ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeit zu verwenden ist, wurde Salmiak untersucht. Dieser Stoff hat nach Wegscheider (36) bei 250° C bereits einen Dampfdruck von 50 mm Hg. Dadurch wird zwar der Wärmeausgleich erheblich verbessert, aber auch der Einbau ziemlich erschwert.[1])

Die Wärmekapazität des Salmiaks verhielt sich zu der des Gefäßes wie ungefähr 2 : 1. Der Wärmeausgleich dauerte in dem Körper bei tiefen Temperaturen etwa 2 Min.; die Versuche wurden daher graphisch ausgewertet. Bei etwa 130° C verschwand indessen der Abfall in der Nachperiode, und die Gänge wurden nahezu linear. Offenbar hatte dann der Dampf den Druck von etwa 1 mm erreicht und trug nun voll mit zum Wärmeausgleich bei.

Die Ergebnisse sind in Fig. 8 aufgetragen. Bei 184,5° C wandelt sich der Salmiak in eine andere Modifikation um. Die Molwärme ist dahinter niedriger, steigt dann aber wieder an. Höher als bis 250° konnte wegen des Bleilotes nicht gemessen werden.

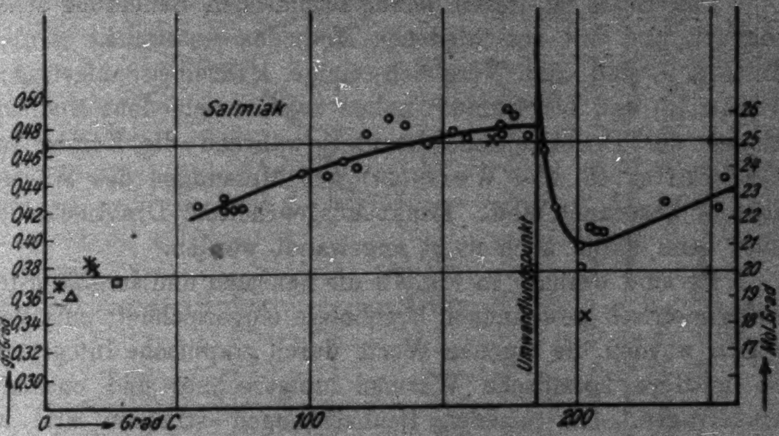
Ammoniumchlorid

50°	100°	150°	184,5°	200°	250°
22,1	24,0	25,3	25,6	21,1	22,8

Es wurde versucht, auch die Umwandlungswärme bei 184,5° C zu bestimmen; hierbei bereitete jedoch der schlechte Wärmeausgleich erhebliche Schwierigkeiten. Deshalb wurde als Gefäß ein Kupferblock mit einer großen Anzahl kleiner paralleler Löcher verwandt, die die Substanz aufnahmen. Oben wurde wieder ein Deckel aufgelötet. Wegen der Wärmeverluste (Gangkorrektion) durfte die Umwandlung nicht länger als 2—3 Minuten dauern. Zu diesem Zwecke mußte man einen starken Überschuß an Energie in den Block heizen, da sonst die Umwandlung unvollständig blieb, und die Wärmetönung zu klein herauskam. Erst wenn man den Block mit einem 3—4fachen Energieüberschuß um mehr als 10° überhitzte, ergaben sich übereinstimmende Werte. Die drei höchsten Werte (948, 935, 950 cal/Mol) liefern für die Umwandlungswärme im Mittel 944 cal/Mol, jedoch ist es nicht ausgeschlossen, daß der richtige Wert noch etwas höher liegt. Von Scheffer (40) wird 1030 cal/Mol angegeben.

---

[1]) Die Substanz mußte natürlich gasdicht eingeschlossen werden. Zu diesem Zwecke wurde ein Behälter aus 0,2 mm starkem Kupferblech mit Blei zusammengelötet und innen des besseren Wärmeausgleiches halber mit vier Rippen versehen. Der Salmiak wurde möglichst fest hineingepreßt, und dann der Deckel mit Blei aufgelötet.



✱ Simon (37) △ Brönsted (38) □ Ewald (39) × Scheffer (40)

Fig. 8

5. Eisen

Das Eisen wurde als vakuumgeschmolzen und chemisch rein geliefert; es besaß indessen noch nicht den höchsten erreichbaren Reinheitsgrad, wie aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit am gleichen Material und aus einer privaten Mitteilung der Firma Heraeus hervorgeht. Da es beim Erhitzen blank blieb und wenig Gas abgab, eignete es sich besonders gut zur Untersuchung bei hohen Temperaturen und wurde bis über 1000° C gemessen. Bis 700° befand sich die Kathode unter dem Block, als Thermoelement wurde Kupfer-Konstantan verwandt. Von 700—1000° war die Kathode im Block angeordnet und die Temperatur wurde mit Platin—Rhodium—Platin gemessen. Die Gänge wurden dann graphisch ausgewertet; der Unterschied gegen die vereinfachte rechnerische Extrapolation war aber sehr gering, ein Zeichen, daß die thermischen Verhältnisse günstig waren, und die Messungen daher ziemlich zuverlässig sind.

Das Eisen ist wegen seiner technischen Bedeutung schon vielfach und mit verschiedenen Methoden untersucht worden. In Fig. 9 sind zum Vergleich einige Meßreihen aufgetragen. Pirani (2) und Lecher (45) haben zwei verschiedene Modifikationen der Drahtmethode benutzt, während die Kurven von Oberhoffer (46) und Weiss (41) aus Messungen des Wärmeinhalts berechnet sind. Exakt ausgearbeitete Drahtmethoden sind beim Eisen noch nicht angewandt worden.

Es sind deshalb in Fig. 10 die neuesten und sorgfältigsten kalorimetrisch gewonnenen Ergebnisse eingezeichnet; zum Vergleich wurden die eigenen Werte durch graphische Integration in mittlere spezifische Wärmen umgerechnet und ebenfalls eingetragen. Die eigenen Beobachtungen stimmen also im großen Verlauf mit anderen gut überein, aber sie zeigen an einzelnen Stellen bemerkenswerte Abweichungen.

Eisen

100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	760°	800°	900°	908°	1000°
0,1150	0,1278	0,1400	0,1510	0,1626	0,1885	0,2300	0,3200	0,2095	0,1860	0,1600	0,1620

Das Eisen wandelt sich bis 1000° C bekanntlich zweimal um. Das Wesen und ebenso die Lage des A_2-Punktes, die von den zuverlässigsten Beobachtern für reines Eisen zwischen 780° und 785° C angegeben wird (41, 42), war lange Zeit sehr umstritten. Schließlich erkannte P. Weiss (43), daß der dort auftretende Wärmeeffekt durch das Verschwinden der ferromagnetischen Eigenschaften bedingt ist. Das Raumgitter bleibt nach röntgenometrischen Messungen unverändert (44). Nach der

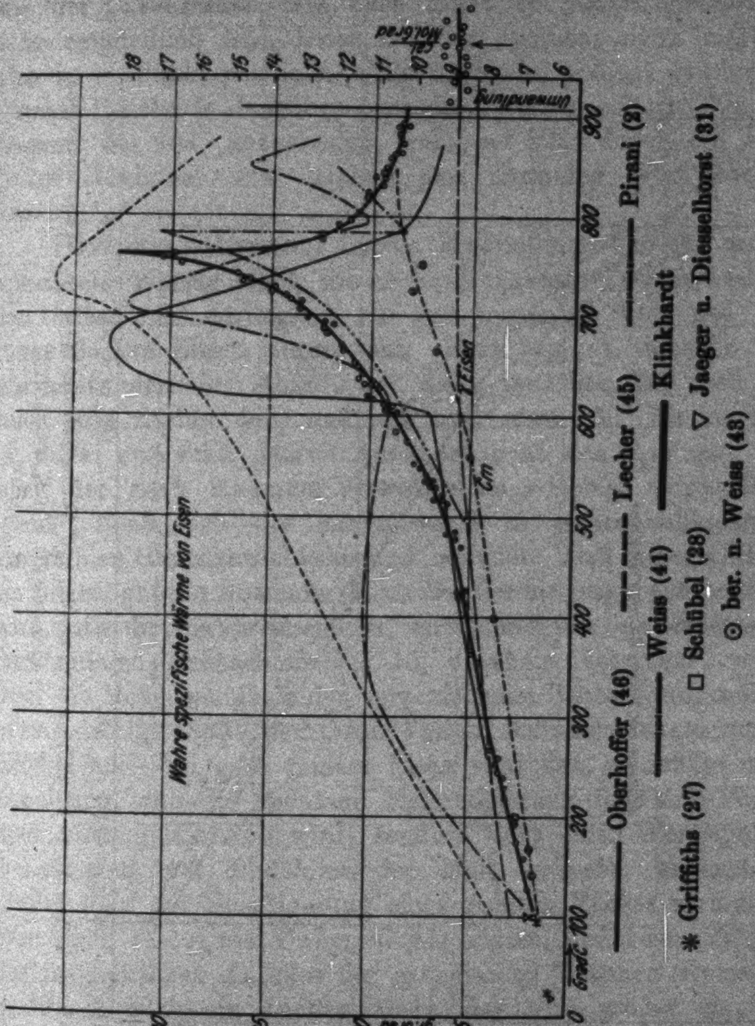


Fig. 9

Weissschen Theorie läßt sich die Entmagnetisierungswärme, die sich der spezifischen Wärme überlagert, aus der Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur berechnen; sie soll im Curie-(A_2)-Punkt ein Maximum erreichen und gleichzeitig auf Null abfallen. Genaue Messungen zeigten tatsächlich, daß die spezifische Wärme schon mehrere 100° vorher sich in der erwarteten Weise über den normalen Verlauf erhebt.

Ganz anders verhält es sich mit dem A_3-Punkt (906° bis 909° C). Dort lagert sich das kubisch raumzentrierte Gitter des α- bzw. β-Eisens in das etwa 4,5 Proz. dichtere flächenzentrierte Gitter des bei höheren Temperaturen beständigen γ-Eisens um. Dieser Umwandlungspunkt ist daher auch scharf, und es läßt sich die Umwandlungswärme genau messen.

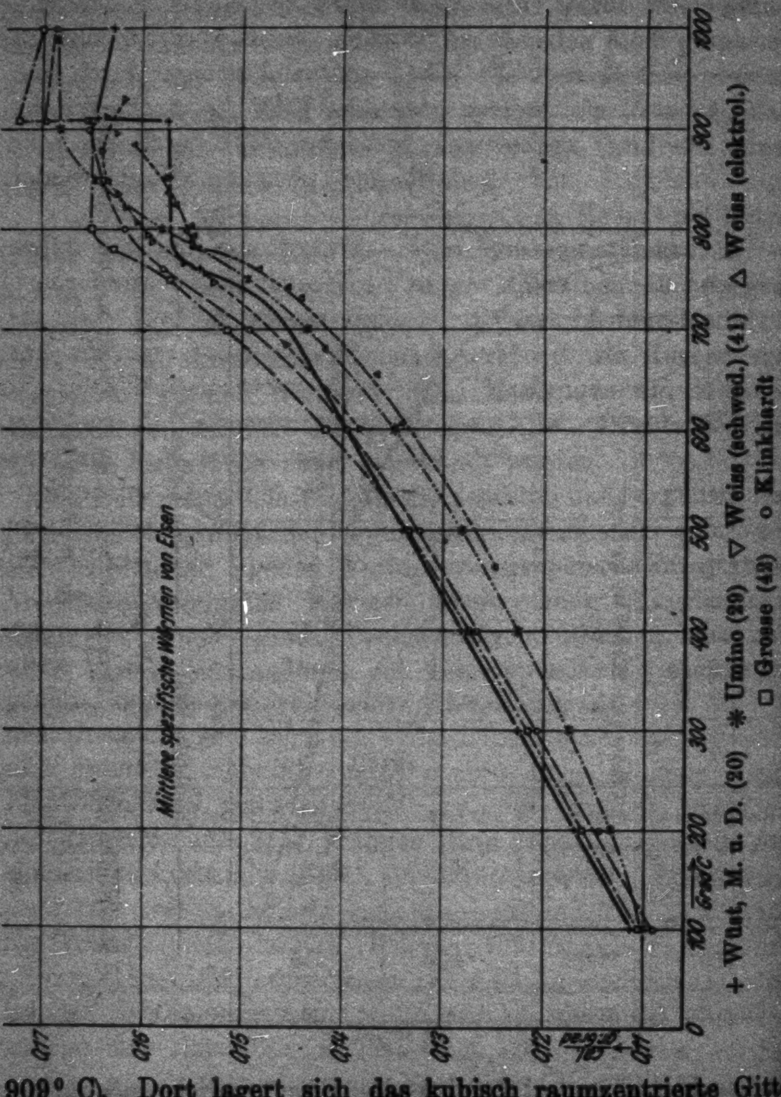


Fig. 10

Der A_2-Punkt wurde bei 760° C, also um etwa 25° tiefer als bei anderen Beobachtern, gefunden. Daran sind wohl zum Teil die erwähnten geringen Verunreinigungen schuld, gegen die der Curie-Punkt, wie auch unten bei Nickel ersichtlich, sehr empfindlich ist. Diese fremden Beimengungen machen sich im A_3-Punkt ebenfalls, wenn auch viel weniger durch eine gewisse Unschärfe desselben bemerkbar; die spezifische Wärme beginnt bei 904° anzusteigen, geht bei 908° durch ein sehr hohes Maximum und erreicht den normalen Wert wieder bei 911°.

Besonders interessant ist die Feststellung, daß die wahre spezifische Wärme nicht, wie es die Weisssche Theorie fordert, im Curie-Punkt sprunghaft auf den normalen Wert des unmagnetischen Eisens zurückgeht. Dort beginnt vielmehr nur ein kontinuierlicher Abfall, der zwar zunächst sehr steil ist, aber bald flacher wird und sich über etwa 150° bis zu dem A_3-Punkt erstreckt. Durch Annäherung an den A_3-Punkt von oben her nach längerem Verweilen im γ-Gebiet wurde festgestellt, daß sich das Eisen dabei in einem vollkommen reversiblen Gleichgewichtszustand befindet. Daß dieser Verlauf in seinem ganzen Ausmaße durch die Verunreinigungen bedingt wird, ist sehr unwahrscheinlich; er ist auch mit den Messungen der anderen Beobachter (Fig. 10) durchaus vereinbar, wenn man die Meßgenauigkeit der verschiedenen Beobachtungsreihen berücksichtigt. Sollte sich dieser Verlauf des magnetokalorischen Effekts auch bei ganz reinem Eisen vorfinden, so müßte man annehmen, daß die spontane Magnetisierung im Curie-Punkt noch nicht gleich Null wird, sondern dort einen Wendepunkt besitzt und erst allmählich der Null zustrebt; andernfalls müßte man die Überlagerung eines zweiten Effekts vermuten. Wie schon Weiss und Carrard (41) zeigten, bleibt nach Abzug des magnetischen Anteiles der spezifischen Wärmen (Kurve C_m in Fig. 9) noch ein Anstieg übrig, der weit größer als bei anderen Substanzen ist und wohl ebenfalls mit den magnetischen Eigenschaften des Eisens zusammenhängt.

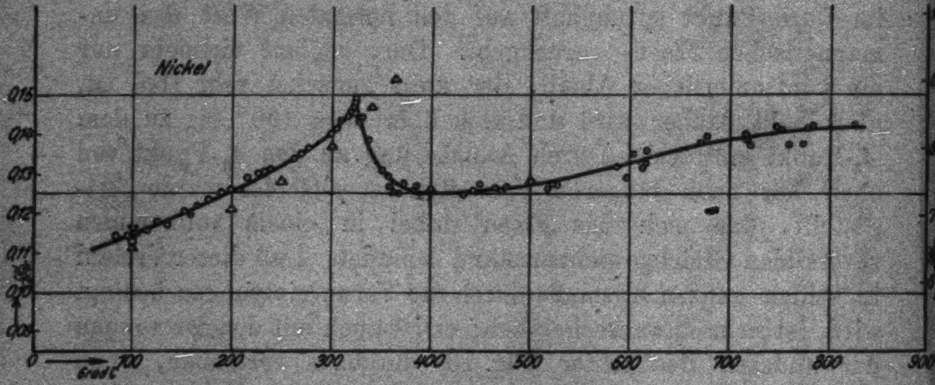
Die Umwandlungswärme im A_3-Punkt wurde aus 5 Beobachtungen zu 3,86 ± 0,10 cal/g gefunden, also nach der folgenden Tabelle in Übereinstimmung mit älteren Beobachtern, während neuerdings wesentlich höhere Werte angegeben werden.

Osmond (47)	3,8 cal/g
Stansfield (48)	2,9 „
Wüst, Meuthen und Durrer (20) . .	6,67 „
Dinkler (49)	6,28 „
Große (42)	6,76 „

Die gesamten Wärmebilanzen weichen trotzdem nicht sehr voneinander ab, da diese Forscher kleinere Werte der spezifischen Wärmen in der Nähe des Umwandlungspunktes fanden.

6. Nickel

Das Nickel war ebenfalls vakuumgeschmolzen und enthielt 0,5 Proz. Mangan. Die Kurve (Fig. 11) steigt zunächst an, zeigt bei 324° C ein spitzes Maximum und fällt dann steil, aber wie beim Eisen kontinuierlich auf einen kleineren Wert ab, um nun wieder allmählich anzusteigen. Das Maximum entspricht dem Curie-Punkt des Nickels. **Weiss** und Mitarbeiter (41) fanden diesen Punkt bei etwa 360° C, die Differenz muß wohl dem Manganzusatz zugeschrieben werden. Leider läßt sich deshalb eine Diskussion nicht durchführen, obwohl das Nickel in magnetischer Hinsicht sehr sorgfältig untersucht ist.



□ Schübel (28) ▽ Jaeger u. Diesselhorst (31) △ Weiss (41)

Fig. 11

Nickel

100°	200°	300°	324°	400°	500°	600°	700°	800°
0,1146	0,1253	0,1405	0,1490	0,1250	0,1270	0,1325	0,1385	0,1418

7. Legierungen Eisen–Mangan

Außer reinen Metallen wurde auch die Mischkristallreihe Eisen–Mangan von 10—40 Proz. Mn untersucht. Die Versuchskörper[1]) bestanden aus Eisen mit den folgenden Zusätzen:

Nr.	C	Mn	Untersucht zwischen
1	1,35	11,0	100—500°
2	1,33	14,7	100—500°
3	1,15	17,1	100—300°
4	0,90	19,4	100—500°
5	0,02	18,5	500—950°
6	0,02	38,4	500—850°

Die gemessenen Kurven (Figg. 12—16) bogen alle zunächst bei etwa 300—400° nach unten um; erst nach längerem Erhitzen stiegen die spezifischen Wärmen auf den normalen Wert an, der sich dem Verlauf bei hohen und tiefen Temperaturen anpaßt. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich auf eine Umwandlung in den Legierungen zurückzuführen, die bei niedrigen Temperaturen ziemlich langsam verläuft; besonders deutlich tritt sie bei Nr. 1 auf, wo die Werte oberhalb 300° C während jeder einzelnen Meßreihe anstiegen. Oberhalb 500° wurden die Messungen wieder mit der zentrischen Anordnung der Glühkathode gemacht. Die Metalle waren nicht im Vakuum geschmolzen und gaben daher bei hohen Temperaturen Gas ab. Nr. 5 wurde vor den Messungen längere Zeit bei über 1000° entgast; bei Nr. 6 war dies nicht möglich, da das Mn zu stark verdampfte. Die Gänge waren daher auch schlechter, die Werte streuen stark und liegen möglicherweise um einige Prozente zu hoch.

Bei tiefen Temperaturen fallen alle 4 Beobachtungsreihen innerhalb der Meßgenauigkeit vollkommen zusammen und zeigen fast denselben Verlauf wie reines Mangan (Fig. 17). Man kann daraus schließen, daß, wenn die Kopp-Neumannsche Mischungsregel hier streng erfüllt ist, die spezifische Wärme des reinen Eisens ebenfalls denselben Wert hat.

---

[1]) Die Proben wurden liebenswürdigerweise von der Firma Krupp sehr sorgfältig hergestellt und kostenlos geliefert, wofür auch hier den Herren Prof. Dr. B. Strauss und Dr. H. Schottky bestens gedankt sei.

Das Eisen ist nach metallographischen und magnetischen Untersuchungen (50, 51) in diesen Legierungen im flächenzentrierten Gitter des austenitischen γ-Eisens kristallisiert. Während das reine γ-Eisen unterhalb 895° C nicht beständig ist und sich auch durch Abschrecken nicht erhalten läßt, wandelt es sich in Stählen mit mehr als 11 Proz. Mn auch bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs nicht um. Man kann daher aus den obigen Meßreihen die spezifische Wärme des reinen γ-Eisens in ihrem ganzen Verlauf unterhalb des A_3-Punktes bestimmen, wenn man auf den Manganzusatz Null extrapoliert.

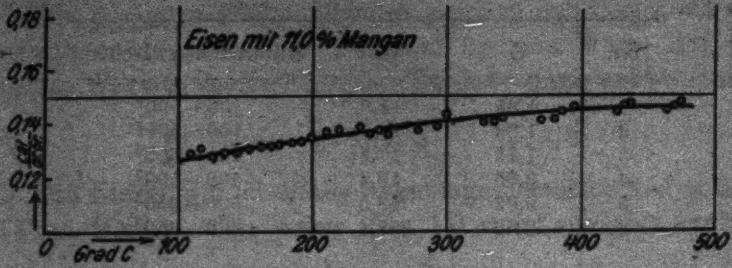


Fig. 12

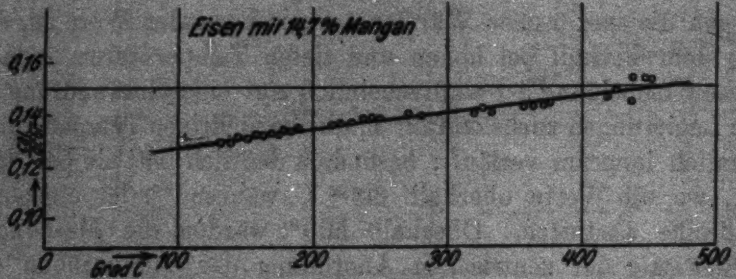


Fig. 13

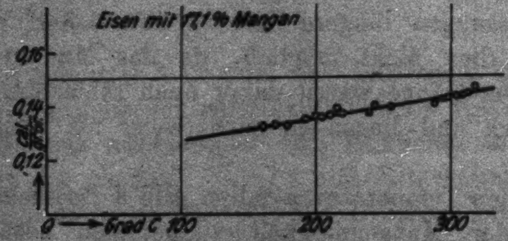


Fig. 14

In der Tat erhält man dadurch auch bei hohen Temperaturen, wo die Werte für Nr. 5 und 6 etwas divergieren, innerhalb der Fehlergrenzen eine Kurve, die in die für das reine γ-Eisen

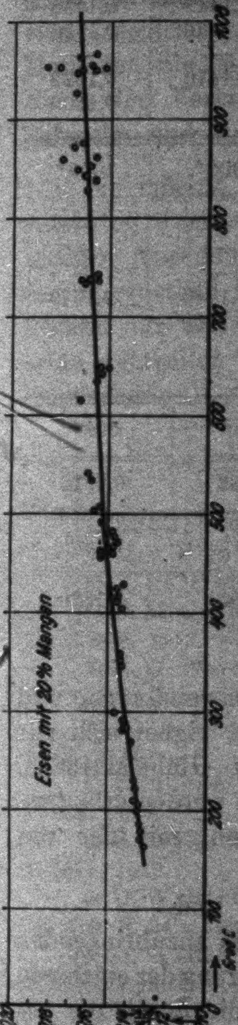


Fig. 15 o Brown (52)

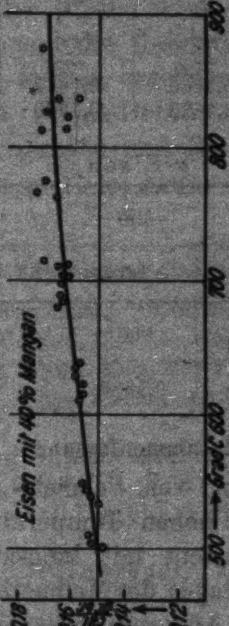


Fig. 16

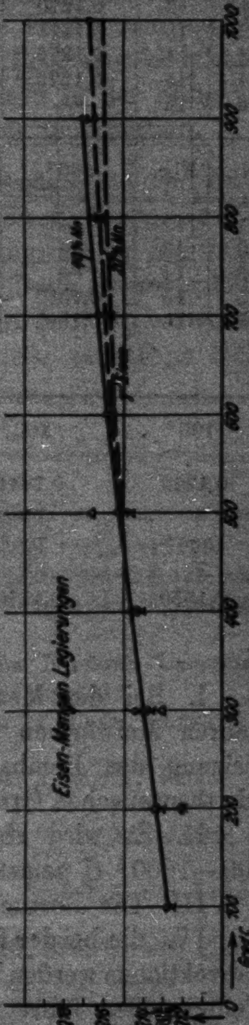


Fig. 17 × Wüst, Meuthen u. Durrer (20) } reines Mangan
Δ Laemmel (59)

oberhalb 908° C direkt ermittelte einmündet (Fig. 17). Wenn der Verlauf der Kurve auch unterhalb 100° C auf diese Weise festgestellt wird, so sind zusammen mit den Ergebnissen für das reine Eisen alle Daten vorhanden, um die β,γ-Umwandlung thermodynamisch zu untersuchen.

Eisen–Mangan

Nr.	Fig.	100°	200°	300°	400°	500°
1	12	0,1270	0,1335	0,1400	0,1443	0,1453
2	13	0,1275	0,1340	0,1400	0,1460	0,1520
3	14	0,1270	0,1345	0,1420	—	—
4	15	0,1275	0,1345	0,1410	0,1470	0,1522
6	16	—	—	—	—	0,1500

Nr.	Fig.	600°	700°	800°	900°	1000°
1	12	—	—	—	—	—
2	13	—	—	—	—	—
3	14	—	—	—	—	—
5	15	0,1560	0,1588	0,1612	0,1640	0,1670
6	16	0,1562	0,1620	0,1670	0,1700	—

γ-Eisen

100°	200°	300°	400°	500°
0,1273	0,1341	0,1408	0,1465	0,1510

600°	700°	800°	900°	1000°
0,1550	0,1570	0,1580	0,1595	0,1620

Zusammenfassung

I. Bei der Messung von Schmelz-, Umwandlungs- und wahren Molwärmen bei hohen Temperaturen eignet sich zur Heizung das Bombardement mit langsamen Glühelektronen. Die theoretischen Grundlagen der Meßmethode werden erläutert.

II. Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der von 100—1000° C gemessen werden kann.

III. Die Bestimmung der Versuchsdaten und

IV. die bei der Berechnung der Molwärmen anzubringenden Korrektionen werden besprochen; eine Abschätzung der einzelnen Fehlergrößen führt zu dem Ergebnis, daß die durch die gemessenen Punkte gelegten Kurven bei 200° C auf etwa ± 0,9 Proz. bei 950° C auf ± 2,1 Proz. sicher sind.

V. Durch Gasreste und hauptsächlich durch geringe Gasmengen, die durch das Elektronenbombardement plötzlich frei werden, können Energieverluste auftreten, die die Molwärmen zu hoch erscheinen lassen. Zu einwandfreien Messungen kann man daher bei hohen Temperaturen nur vakuumgeschmolzene Metalle verwenden.

VI. Meßreihen an Kupfer, festem und flüssigem Blei und Zinn, Salmiak (in einem Cu-Gefäß), Eisen, Nickel und 6 Eisen–Manganlegierungen zeigen die vielseitige Verwendbarkeit der Methode. Sie ist vor allem geeignet, für Probleme kinetischer Natur den Verlauf der spezifischen Wärmen in der Nähe von Schmelz- und Umwandlungspunkten genau zu ermitteln.

Ich möchte mir an dieser Stelle gestatten, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. A. **Eucken** für seine vielseitigen Anregungen und die Unterstützung, die er mir jederzeit angedeihen ließ, meinen ergebensten Dank auszusprechen. Ebenso bin ich Hrn. Privat-Dozenten Dr. R. **Suhrmann** für seine wertvollen Anregungen und Ratschläge zu bestem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

1) A. **Eucken**, Phys. Ztschr. 10. S. 586. 1909.
2) M. v. **Pirani**, Verh. d. D. Phys. Ges. 14. S. 1037. 1912.
3) A. **Perrier** u. H. **Roux**, Mem. Soc. Vaud. d. Sc. nat. 3. S. 109. 1923.
4) O. M. **Corbino**, Phys. Ztschr. 11. S. 413. 1910; 12. S. 292. 1911; 13. S. 375. 1912.
5) A. G. **Worthing**, Abstr. Bull. of Nela Research Laboratory No. 72. (Oktober 1922); Phys. Rev. (N. S.) 12. S. 199. 1918.
6) W. **Behrens** u. C. **Drucker**, Ztschr. f. phys. Chem. 113. S. 79. 1924.
7) E. **Tiede** u. E. **Birnbräuer**, Ztschr. f. anorg. Chem. 87. S 136. 1914.
8) A. **Wehnelt** u. C. **Musceleanu**, Verh. d. D. Phys. Ges. 14. S. 1032. 1912.
9) O. W. **Richardson** u. F. C. **Chalklin**, Proc. Roy. Soc. London (A) 110. S. 247. 1926.
10) O. W. **Richardson**, Phil. Trans. (A) 201. S. 497. 1903; Handb. d. Radiologie 4. S. 518.
11) H. **Rothe**, Ztschr. f. Phys. 36. S. 737. 1926.
12) A. **Kreider**, Phys. Ztschr. 6. S. 582. 1905.
13) J. **Langmuir**, Phys. Rev. (2) 22. S. 357. 1923.
14) H. A. **Jones**, Phys. Rev. (2) 28. S. 202. 1926.
15) O. W. **Richardson** u. **Cooke**, Phil. Mag. (6) 20. S. 173. 1910; 21. S. 404. 1911.
16) **Müller-Pouillets** Lehrbuch d. Physik, 11. Aufl. 3. 1. S. 81ff. 1926
17) R. **Suhrmann**, Ztschr. f. techn. Phys. 4. S. 304. 1923.

18) White, W. P., Phys. Rev. (2) 12. S. 436. 1918.

19) A. Magnus, Ann. d. Phys. (4) 48. S. 983. 1915.

20) Wüst, Meuthen u. Durrer, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 204. 1918.

21) H. Keesom u. H. Kamerlingh Onnes, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam Oktober 1915.

22) M. Born u. Brody, Ztschr. f. Phys. 6. S. 132. 1921.

23) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 39. S. 268, Gl. (10). 1912.

24) D. R. Harper, Bull. Bur. Stand. 11. S. 259. 1915.

25) W. Gaede, Phys. Ztschr. 4. S. 105. 1902.

26) A. Magnus, Ann. d. Phys. (4) 31. S. 597. 1910.

27) E. H. u. E. Griffiths, Proc. Roy. Soc. (A) 88. S. 549. 1913.

28) P. Schübel, Ztschr. f. anorg. Chem. 87. S. 81. 1914.

29) S. Umino, Sc. Rep. Tohoku Univ. 15. S. 97. 1926.

30) J. Jitaka, Sc. Rep. Tohoku Univ. 8. S. 99. 1919.

31) W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. P.-T. R. 3. S. 269. 1900.

32) E. H. u. E. Griffiths, Proc. Roy. Soc. (A) 90. S. 557. 1914.

33) A. Dixon u. W. Rodebush, Journ. Amer. chem. Soc. 49. S. 1162. 1927.

34) Robertson, Proc. chem. Soc. London 18. S. 131. 1903.

35) Glaser, Metall 1. S. 103. 1904.

36) R. Wegscheider, Ztschr. f. anorg. Chem. 103. S. 207. 1918.

37) F. Simon, Ann. d. Phys. 68. S. 241. 1922.

38) J. N. Brönsted, Ztschr. f. Elektrochem. 18. S. 714. 1912.

39) R. Ewald, Ann. d. Phys. 44. S. 1213. 1914.

40) E. C. Scheffer, Versl. k. Akad. Wetensch. Amsterdam 24. II. S. 1518. 1915/16.

41) P. Weiss, A. Piccard u. A. Carrard, Bibl. Univ. Arch. d. sc. phys. et nat. Genève (IV) 43. S. 22, 113, 199. 1917.

42) P. Oberhoffer u. W. Große, Stahl u. Eisen 47. S. 576. 1927.

43) P. Weiß u. Beck, Journ. de phys. (4) 7. S. 249. 1908.

44) A. Westgren u. A. Lind, Ztschr. f. phys. Chem. 98. S. 181. 1921.

45) E. Lecher, Verh. d. D. Phys. Ges. 9. S. 647. 1907.

46) P. Oberhoffer, Metall. 4. S. 427. 1907.

47) Osmond, C. r. 103. S. 743, 1135. 1886.

48) Stansfield, Journ. Iron a. Steel Inst. London 2. S. 169. 1899.

49) Dinkler, Dissertation Aachen 1924.

50) Rümelin u. Fick, Ferrum 12. S. 41. 1915.

51) F. Wever, Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung, Düsseldorf 3. S. 45. 1921.

52) W. Brown, Sc. Trans. R. Dublin Soc. (2) 9. S. 59. 1905/09.

53) R. Laemmel, Ann. d. Phys. (4) 16. S. 551. 1905.

54) E. Schrödinger, Ztschr. f. Phys. 11. S. 170. 1922.

55) A. Magnus, Ztschr. f. Phys. 7. S. 141. 1921.

56) W. Nernst, Ann. d. Phys. (4) 36. S. 395. 1911.

57) J. Königsberger, Ztschr. f. Elektrochem. 17. S. 289. 1911.

58) Eastman, Williams u. Young, Journ. Am. Chem. Soc. 46. (I) S. 1184. 1924.

59) Lewis, Eastman u. Rodebush, Journ. Am. Chem. Soc. 40. S. 489. 1918.

60) W. Nernst u. F. A. Lindemann, Ztschr. f. Elektrochem. 17. S. 817. 1911.

(Eingegangen 8. Juli 1927)

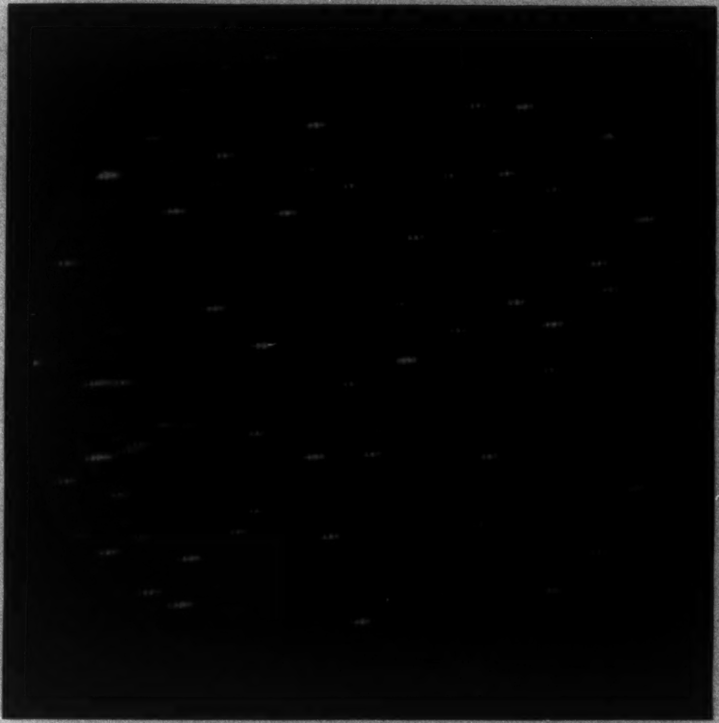


Fig. 15

R. Bechmann

1927 № 18

ANNALEN DER PHYSIK
VIERTE FOLGE. BAND 84

---

1. *Über die Schwankungen bei der Absorption und quantenhaften Streuung der Röntgenstrahlen;*

von Fritz Kirchner

Im folgenden will ich über einige statistische Beobachtungen an Hand von Wilsonschen Nebelkammeraufnahmen berichten. Nach dem Abschluß dieser Beobachtungen wurde ich darauf aufmerksam, daß C. T. R. Wilson selbst Beobachtungen angestellt hat, die mit der zu behandelnden Frage in engem Zusammenhang stehen; ich werde deshalb zunächst auf die Wilsonschen Beobachtungen etwas näher eingehen.

C. T. R. Wilson hat in seiner bekannten, sehr inhaltsreichen Arbeit vom Jahre 1923 „Untersuchungen an Röntgenstrahlen und β-Strahlen mit der Nebelkammermethode“[1]) unter anderem über die „association“ von Elektronenspuren in Paaren oder Gruppen berichtet (S. 16—23 von Teil I der zitierten Arbeit). Nach Wilson treten „die durch Röntgenstrahlen in Luft erzeugten Elektronenspuren sehr häufig in Paaren oder Gruppen“ auf. Er unterscheidet fünf verschiedene Typen solcher Paare (bzw. Gruppen), nämlich:

1. eine lange und eine kurze Spur gehen vom gleichen Punkt aus,
2. eine lange und eine kurze Spur haben ihren Ursprung nahe beieinander,
3. zwei kurze Spuren haben ihren Ursprung nahe beieinander,
4. zwei lange Spuren (mit annähernd gleichen Reichweiten) haben ihren Ursprung nahe beieinander,
5. zwei lange Spuren gehen vom gleichen Punkte aus.

C. T. R. Wilson schlägt als Erklärung für das häufige Auftreten von „Assoziationen“ eine Hypothese vor, die etwas prinzipiell Neues bedeuten würde bez. der Frage nach dem

---

[1]) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. 104. S. 1. 1923.

Wesen des Absorptionsvorganges der Röntgenstrahlen. Nach dieser Hypothese soll nämlich (S. 23 a. a. O.) „irgendein Atom, wenn es der *K*-Strahlung eines gleichen Atoms und gleichzeitig einer Strahlung von höherer Frequenz ausgesetzt ist, imstande sein, mit viel größerer Wahrscheinlichkeit beide Strahlungen zu absorbieren — unter Emission eines *K*-Elektrons —, als jede einzelne allein". Dies wäre gleichbedeutend damit, daß die (wahre) Absorption, die ein Röntgenstrahlenbündel von bestimmtem Querschnitt beim Durchgang durch die Materie erleidet, vom Strahlquerschnitt und außerdem von einer gleichzeitigen Bestrahlung mit einer anderen Wellenlänge abhängig ist. Wir wollen nun sehen, ob solch weitgehende Annahmen über das Wesen der Absorption tatsächlich durch Beobachtungen an Nebelkammeraufnahmen notwendig gemacht werden.

Der Typus 2 ist offenbar, worauf auch Wilson hinweist, in der Weise ganz ohne Schwierigkeiten erklärbar, daß hier durch die Röntgenstrahlen ein *K*-Elektron von einem Atom emittiert wird, das als lange Spur sichtbar wird. Das zurückgebliebene Atom, dem ein *K*-Elektron fehlt, sendet unmittelbar darauf beim Rückgang in den Normalzustand *K*-Strahlung aus — und diese wird, da wir es in Luft mit der sehr weichen *K*-Strahlung des Stickstoffs, Sauerstoffs oder Argons zu tun haben, sehr bald wieder absorbiert und erzeugt dabei dicht beim Ursprung der langen Spur eine kurze Spur (gewöhnlich „sphere track"). Auch der Typus 1 bietet der Erklärung keine besonderen Schwierigkeiten, seitdem P. Auger[1]) gezeigt hat, daß z. B. ein Argonatom, daß im primären Photoeffekt ein *K*-Elektron emittiert hat, beim Rückgang in den Normalzustand statt *K*-Strahlung zu emittieren, auch noch ein weiteres Elektron emittieren kann — als „Photoelektron 2. Art". Da die Häufigkeit dieser Photoemission 2. Art gerade beim Argon besonders groß ist, und da die Absorption des Argongehalts der Luft größenordnungsmäßig mehr als 10 Proz. der Gesamtabsorption beträgt, so dürften wohl die von Wilson beobachteten Paare vom Typus 1 ausnahmslos auf solche Argonabsorption zurückzuführen sein. Wie weit beim Typus 5 die Photoemission 2. Art von Krypton- und Xenonatomen eine

---

1) P. Auger, Journ. de phys. 6. S. 205. 1925.

Rolle spielt, läßt sich schwer beurteilen, da von Wilson keine Zahlen über die absolute Häufigkeit dieses Typus angegeben sind. Typus 3 und 4 scheinen dagegen, wenn man nicht die oben erwähnte Hypothese Wilsons verwenden will, keiner einfachen Erklärung zugänglich zu sein; es wäre nämlich verständlich zu machen, warum die Wahrscheinlichkeit der Elektronenemission in der Nähe einer anderen Emissionsstelle größer sein soll als irgendwo anders, sei es für die Rückstoßelektronenemission (Typus 3) oder für die Photoelektronenemission (Typus 4). Leider sind in der Arbeit von Wilson keine quantitativen Angaben darüber enthalten, bis zu welchem Abstand der Ursprungsstellen voneinander zwei Spuren noch als zu einem Paar gehörig betrachtet wurden, bzw. welchen „mittleren Abstand“ die übrigen Emissionsstellen besaßen.

Um die vorliegende prinzipielle Frage: sind die Elementarprozesse in der Wilsonkammer abhängig voneinander oder nicht? zu prüfen, hatte ich nun, bevor ich auf die Bedeutung der oben beschriebenen Wilsonschen Beobachtungen für diese Frage aufmerksam geworden war, eine eigene Serie von stereoskopischen Nebelkammeraufnahmen quantitativ ausgewertet. Auf diesen Aufnahmen, die in reinem Argongas mit harter Röntgenstrahlung ($\lambda = 0{,}13$ Å.E.) gewonnen waren, fanden sich Streuelektronen und Photoelektronen ungefähr in gleicher Anzahl. Alle Aufnahmen waren unter den gleichen Expansionsbedingungen, bei konstanter Gleichspannung und konstanter Stromstärke an der Röntgenröhre hergestellt. Bei jedem Versuch ging also eine konstante Röntgenstrahlenintensität durch die Nebelkammer hindurch. Die elementaren Schwankungen der Strahlungsdichte, ebenso wie die Veränderung der Intensität infolge der Absorption und Zerstreuung innerhalb der Nebelkammer, sind so klein, daß wir sie vernachlässigen können; der Grund hierfür liegt, wie leicht einzusehen ist, darin, daß in der Kammer nur ein sehr geringer Bruchteil (etwa $^1/_{1000}$) der einfallenden Intensität in Elektronenenergie umgewandelt wird. Man kann nun z. B. auf einer größeren Anzahl von Aufnahmen die Zahl der Elektronenemissionsprozesse (Absorptions- oder Streuelektronen) feststellen, die jeweils auf einer bestimmten Strecke, längs der Strahlrichtung gemessen, vorhanden sind. Man würde dann irgendeine Zahlenreihe erhalten, die gewissen Wahrscheinlichkeitsgesetzen genügen muß. Falls die einzelnen Emissionsprozesse völlig voneinander unabhängig sind, würde z. B. die Wahrscheinlichkeit w_n dafür, daß auf der Strecke l gerade n Emissionsprozesse vorhanden sind, gegeben sein durch die Poissonsche Formel

$$w_n = \frac{e^{-l\cdot\nu}(l\cdot\nu)^n}{n!}, \tag{1}$$

wobei ν die Zahl der im Durchschnitt auf der Strecke 1 vorhandenen Emissionsprozesse bedeutet. Sind die einzelnen Elementarprozesse *abhängig* voneinander, wie es die Hypothese von Wilson annimmt, dann würde die Zahlenreihe *nicht* dem obigen Verteilungsgesetz genügen.

Man kann nun zur statistischen Prüfung unserer Frage noch einen etwas anderen Weg beschreiten, der den Vorzug hat, daß er unmittelbar den Zusammenhang zeigt mit der oben beschriebenen, von Wilson beobachteten Erscheinung. Man kann nämlich in der Strahlrichtung (des eng ausgeblendeten Bündels) fortschreitend auf jeder Platte jeweils den Abstand des Ursprungs einer Elektronenspur von dem Ursprung der nächsten Elektronenspur ausmessen. Diese einzelnen Abstände bilden eine neue Zahlenreihe; diese Reihe entspricht dann bei völliger Unabhängigkeit der Einzelereignisse der Reihe der „Wiederkehrzeiten“ eines bestimmten Zustandes bei „kontinuierlicher Beobachtung“.[1] Der prinzipielle Unterschied *dieser* Zahlenreihe von einer gewöhnlichen statistischen Reihe besteht darin, daß hier der wahrscheinlichste Wert der Reihe durchaus nicht mit dem mittleren Wert zusammenfällt; wir werden sehen, daß gerade diese Tatsache für die Beurteilung der Häufigkeit der „Paarbildung“ von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Die Poissonsche Formel (1) liefert uns ja für $n = 0$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf der endlichen Strecke l kein Elektronenemissionsprozeß stattfindet:

$$w_0 = e^{-l\cdot\nu}\cdot\frac{(l\cdot\nu)^0}{0!} = e^{-l\cdot\nu}.$$

Anderseits ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf der auf

---

[1] Vgl. R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, Sammlung Vieweg, Braunschweig 1920, S. 35.

l folgenden unendlich kleinen Strecke dl gerade *ein* solcher Prozeß stattfindet, nach derselben Formel gegeben durch

$$w_1 = e^{-\nu dl} \cdot \frac{\nu \cdot dl}{1!} = \nu \cdot dl .$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Emissionsprozeß *erst* nach der Strecke l erfolgt, ist demnach

$$w = w_0 \cdot w_1 = \nu \cdot e^{-l \cdot \nu} dl .$$

Statt ν, der Zahl der im Durchschnitt auf der Strecke 1 vorhandenen Spuren, führen wir noch den für unser Meßverfahren bequemeren Wert $\lambda = \frac{1}{\nu}$ ein; λ bedeutet dann, wie ohne weiteres ersichtlich, den Mittelwert der gemessenen l, also den mittleren Abstand zweier Spuren. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Abstandes l zwischen zwei Spuren wird dann

$$w = \frac{1}{\lambda} \cdot e^{-\frac{l}{\lambda}} dl . \tag{2}$$

Hrn. Prof. A. Sommerfeld verdanke ich den Hinweis darauf, daß man diese Formel auch an einem konkreten Beispiel unmittelbar anschaulich gewinnen kann. Die Wahrscheinlichkeit, mit einem Würfel eine 6 zu werfen, ist $p = 1/m = {}^1/_6$; diejenige, irgendeine andere Zahl (1 bis 5) zu werfen, ist demnach $q = 1 - 1/m = {}^5/_6$. Die Wahrscheinlichkeit, erst $x$mal hintereinander keine 6, und dann schließlich eine 6 zu werfen, ist gegeben durch

$$q^x \cdot p = (1 - p)^x \cdot p = \left(1 - \frac{1}{m}\right)^x \cdot \frac{1}{m} .$$

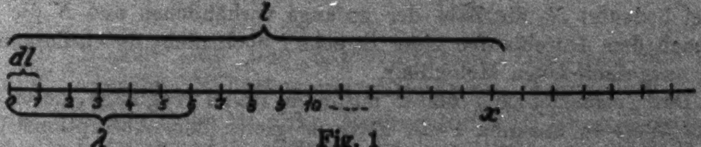


Fig. 1

Nennen wir (vgl. Fig. 1) den Abstand zwischen 2 Würfen dl und den mittleren Abstand zwischen 2 Treffern λ, dann ist, wie aus der Figur unmittelbar ersichtlich,

$$dl : \lambda = 1 : m$$

und für ein beliebiges l

$$l : \lambda = x : m .$$

Setzen wir diese Werte für x bzw. $1/m$ oben ein, dann wird die Wahrscheinlichkeit, daß erst nach der Strecke l ein Treffer eintritt:

$$\left(1-\frac{1}{m}\right)^{m\cdot\frac{l}{\lambda}}\cdot\frac{dl}{\lambda}.$$

Lassen wir dl sehr klein werden, dann wird $m=\frac{\lambda}{dl}$ sehr groß, und da $\lim\limits_{n=\infty}\left(1+\frac{1}{n}\right)^{n}=e$, wird die gesuchte Wahrscheinlichkeit: $e^{-\frac{l}{\lambda}}\cdot\frac{dl}{\lambda}$, was mit der oben angegebenen Formel (2) übereinstimmt.[1]

Zum Vergleich mit dem Experiment ist natürlich das Verteilungsgesetz (2) in der differentialen Form nicht brauchbar; das Experiment kann nur die Häufigkeit dafür bestimmen, daß der gemessene Abstand l innerhalb zweier Grenzen l_1 und l_2 liegt. Diese Häufigkeit ist statistisch gegeben durch:

$$\int_{l_1}^{l_2} w\,dl=\frac{1}{\lambda}\cdot\int_{l_1}^{l_2} e^{-\frac{l}{\lambda}}\,dl=e^{-\frac{l_1}{\lambda}}-e^{-\frac{l_2}{\lambda}}. \tag{3}$$

---

[1] Prinzipiell dasselbe Verteilungsgesetz beherrscht übrigens die freien Weglängen in der kinetischen Gastheorie; vgl. z. B. „Probleme der freien Weglänge“ von A. Sommerfeld (in Göttinger Vorlesungen über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, Leipzig 1914, S. 147), wo das Exponentialgesetz als „Absorptionsgesetz“ die Zahl der aus einer bestimmten Gruppe durch Zusammenstöße ausscheidenden Moleküle regelt:

$$N=N_0\cdot e^{-\frac{l}{\Lambda}}.$$

(Dabei bedeutet N_0 die Zahl der anfangs vorhandenen und N die Zahl der nach dem Durchlaufen einer Strecke l noch nicht durch Zusammenstöße ausgeschiedenen Moleküle.)

Der Zusammenhang dieser mittleren freien Weglänge, deren reziproker Wert in unserem Falle übrigens gleich dem Absorptions- (bzw. Streu-)koeffizienten ist, mit unserer freien Weglänge λ wird ohne weiteres klar, wenn wir bilden:

$$-dN=\frac{N}{\Lambda}\,dl.$$

Diejenige Wegstrecke dl, auf der im Durchschnitt $-dN=1$ ist, d. h. auf der im Mittel ein „Zusammenstoß“ mit einem Elektron stattfindet, ist aber gerade unser λ; d. h.

$$1=\frac{N}{\Lambda}\cdot\lambda \quad \text{oder} \quad \Lambda=N\cdot\lambda.$$

Ferner sind zum Vergleich noch die verschiedenen Schwankungsgrößen geeignet.[1] Bedeutet $\varepsilon = \frac{l-\lambda}{\lambda}$ die relative Schwankung, dann ist ja, da $\frac{l}{\lambda} = \varepsilon + 1$, und $\frac{dl}{\lambda} = d\varepsilon$, die Häufigkeit eines bestimmten ε aus Formel (2) gegeben durch

$$\psi_{(\varepsilon)} = e^{-(\varepsilon+1)}.$$

Daraus lassen sich mit elementaren Integrationen die einzelnen Schwankungsgrößen berechnen; z. B. ist die durchschnittliche relative Schwankung des Absolutwertes von ε gegeben durch

$$\begin{aligned}\overline{|\varepsilon|} &= \int_0^\infty \varepsilon\,\psi_{(\varepsilon)}\,d\varepsilon - \int_{-1}^0 \varepsilon\,\psi_{(\varepsilon)}\,d\varepsilon \\ &= \int_0^\infty \varepsilon\cdot e^{-(\varepsilon+1)}\,d\varepsilon - \int_{-1}^0 \varepsilon\cdot e^{-(\varepsilon+1)}\,d\varepsilon = \frac{2}{e} = 0{,}7358\end{aligned}$$

und analog das mittlere relative Schwankungsquadrat durch

$$\overline{\varepsilon^2} = \int_0^\infty \varepsilon^2\cdot e^{-(\varepsilon+1)}\,d\varepsilon = 1.$$

Außerdem läßt sich ohne weiteres angeben die Wahrscheinlichkeit irgendeines positiven ε, bzw. diejenige irgendeines negativen ε; denn es muß ja sein

$$\psi_{(+)} = \int_0^\infty \psi_{(\varepsilon)}\,d\varepsilon = \frac{1}{e} = 0{,}368,$$

$$\psi_{(-)} = \int_{-1}^\infty \psi_{(\varepsilon)}\,d\varepsilon = 1 - \frac{1}{e} = 0{,}632.$$

Wir wollen nun das experimentelle Resultat der Auswertung unserer Nebelkammeraufnahmen betrachten. Die Tabelle gibt als Beispiel einer Meßreihe die an Photoelektronen gemessenen Abstände aufeinanderfolgender Emissionstellen; die

---

[1] Die folgenden theoretischen Überlegungen sind ebenso wie diejenigen auf S. 204 dem auf S. 204 zitierten Buche von R. Fürth, „Schwankungserscheinungen in der Physik" entnommen (abgesehen von einem kleinen Druckfehler, auf den mich Prof. Sommerfeld aufmerksam machte). R. Fürth hat in dem zitierten Buche die Formel (2) in voller Allgemeinheit theoretisch abgeleitet und mit Hilfe einer Fußgängerstatistik verifiziert.

Tabelle

Häufigkeit des Abstandes l zweier Absorptionsprozesse

I l in mm der photograph. Platte	II beobachtete Häufigkeit	III nach Anbringung der Korrektur wegen der Plattengrenze	IV berechnet bei Annahme der gegenseitigen Unabhängigkeit der Elementarprozesse (Formel 3)
0—1	44	44,6	49
1—2	41	43	38
2—3	27	29,5	28
3—4	19	21,5	21
4—5	19	22,4	16
5—6	5	6,1	12
6—7	3	3,8	9
7—8	6	8	7
8—9	6	8,4	5
9—10	2	2,9	4
10—11	1	1,5	3
11—12	2	3,2	2
12—13	0	0	6 (für $l = 12$ bis $l = \infty$)
13—14	2	3,6	
:	—	—	
16—17	1	2,2	

Zahl 44 in der ersten Zeile der zweiten Spalte sagt z. B. aus, daß in 44 Fällen der Abstand des Ursprungs zweier benachbarter Photoelektronen zwischen 0 und 1 mm lag, gemessen auf der photographischen Platte. Nun ist bei dieser Art der Ausmessung in Wirklichkeit nicht eine streng „kontinuierliche Beobachtung“ möglich, sondern auf jeder einzelnen Platte kann nur eine beschränkte Anzahl von Abständen gemessen werden. Dadurch werden aber, wie leicht einzusehen ist, die größeren Abstände benachteiligt, da die Wahrscheinlichkeit, daß ein großer Abstand gerade an der Plattengrenze liegt und so der Messung verloren geht, größer ist als der entsprechende Fall bei einem kleinen Abstand. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein solcher Fall eintritt, ist offenbar proportional l/L, wo l der zu messende Abstand und L die gesamte (auswertbare) Strahllänge auf der photographischen Platte bedeutet. Die der Messung in dieser Weise wegen der Plattenbegrenzung verloren gegangenen Fälle können wir demnach (wenigstens in erster

Näherung!) dadurch erfassen, daß wir die Zahlen der Spalte II mit $\frac{L}{L-l}$ multiplizieren. Dadurch entstehen die Zahlen der dritten Spalte; diese Spalte läßt freilich erkennen, daß offenbar die großen Abstände immer noch vernachlässigt sind, nämlich dadurch, daß Abstände größer als 17 mm offenbar wegen der „Randverluste“ gar nicht mehr beobachtet worden sind und infolgedessen auch durch unseren Korrektionsfaktor nicht erfaßt werden können. Da aber gerade diese Extremwerte die Schwankungsgrößen stark beeinflussen, müssen wir damit rechnen, daß unsere experimentellen Schwankungsgrößen etwas zu klein ausfallen. Der Mittelwert von l, der sich aus Spalte I und III ergibt, ist $\lambda = 3{,}50$. Aus Spalte III ergibt sich dann die durchschnittliche absolute Schwankung zu $\frac{487{,}4}{200{,}5} = 2{,}435$, und daraus die durchschnittliche relative Schwankung zu

$$\overline{|\varepsilon|} = \frac{2{,}435}{\lambda} = 0{,}696$$

in ziemlich naher Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert

$$\frac{1}{e} = 0{,}736.$$

In gleicher Weise ergibt sich die mittlere absolute Schwankung zu $\frac{1982}{200} = 9{,}191$, demnach die mittlere relative Schwankung $\overline{\varepsilon^2} = \frac{9{,}91}{\lambda^2} = 0{,}82$, während die Theorie den Wert 1 verlangt. Für die Wahrscheinlichkeit einer beliebigen negativen $(\psi_{(-)})$ bzw. positiven $(\psi_{(+)})$ Schwankung ergibt sich

$\psi_- = \frac{128}{200} = 0{,}64$ gegen den theoretischen Wert $1 - \frac{1}{e} = 0{,}632$,

$\psi_+ = \frac{72}{200} = 0{,}36$ „ „ „ „ $\frac{1}{e} = 0{,}368$.

Schließlich sind noch in Spalte IV der Tabelle die aus dem Verteilungsgesetz (3) berechneten Wahrscheinlichkeiten eingetragen, dafür, daß l zwischen den beiden Grenzen l_1 und l_2 liegt. Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Zahlenmaterial ist — mindestens in bezug auf den allgemeinen Gang — durchaus befriedigend. Im besonderen ist zwar — in Übereinstimmung mit den qualitativen Beobachtungen von C. T. R. Wilson — eine gewisse Tendenz zur Bevorzugung der kleinsten Abstände, d. h. also zur „Assoziation", vorhanden; diese Tendenz wird aber gerade von einer Statistik, die die Unabhängigkeit der Einzelprozesse voraussetzt, gefordert, insofern nämlich, als der wahrscheinlichste Abstandswert der kleinste ist. Von einer übernormalen Häufung der kleinen Abstände, m. a. W. von einer übernormalen Tendenz zur Paarbildung oder Gruppenbildung, die auf eine gegenseitige Beeinflussung der Einzelprozesse schließen ließe, ist in unserer Statistik nichts zu bemerken.

Ein ganz analoges Resultat ergab sich übrigens auch aus der Ausmessung der Abstände der kurzen Spuren, die einer Streuelektronenemission entsprechen.

Unsere Statistik zeigt also, daß die Tendenz zur Paarbildung der Elektronenspuren in der Wilsonkammer sicher nicht größer ist, als man zu erwarten hat, wenn man die einzelnen Elektronenemissionsprozesse als praktisch voneinander unabhängig auffaßt.

Zusammenfassung

Es wird auf Grund der Ausmessung einer Serie von Nebelkammeraufnahmen gezeigt, daß zwar eine gewisse Tendenz zur „Gruppenbildung" der von Röntgenstrahlen erzeugten Elektronenspuren besteht, wie sie C. T. R. Wilson ausführlich beschrieben hat — insofern nämlich, als der wahrscheinlichste Abstand zweier Emissionsprozesse, längs der Strahlrichtung gemessen, der kleinste ist. Diese Tatsache bedeutet aber *nicht* eine gegenseitige Beeinflussung der Elementarprozesse, sondern folgt im Gegenteil aus der Statistik, wenn man die einzelnen Elementarprozesse als *voneinander unabhängig* auffaßt. Die unter dieser Annahme berechnete Verteilung stimmt mit der Beobachtung überein; die Häufigkeit des Auftretens eines bestimmten Abstandes l zwischen zwei elementaren Elektronenemissionsprozessen nimmt mit zunehmendem l exponentiell ab.

Zur Durchführung der vorliegenden Untersuchung standen eine Hochspannungsanlage und andere Apparate zur Verfügung, die wir der Notgemeinschaft und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik verdanken.

München, Juli 1927.

(Eingegangen 30. Juli 1927)

2. Über die Potentialdifferenz in der Doppelschicht an der Oberfläche einfacher Elektrolyte und des reinen Wassers;

von Alfons Bühl

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

Die Versuche, die Potentialdifferenz der Doppelschicht zu messen, welche durch die elektrische Wanderung von Gasbläschen[1]) und durch die Wasserfallwirkung[2]) angezeigt war, haben bisher zu keinen auch nur einigermaßen verläßlichen Ergebnissen geführt. Als erste versuchten Bichat und Blondlot[3]) eine solche Messung, die dann Kendrick[4]) fortsetzte und neuerdings von Frumkin[5]) nach der gleichen Methode wieder aufgegriffen wurde. Abgesehen von den erheblichen Unvollkommenheiten ihrer experimentellen Anordnungen, benutzten namentlich die beiden zuletzt Genannten meist Lösungen nur solcher Stoffe, die wegen unvollständiger Dissoziation oder nicht genügend sicher bekannter Ionenbildung in dem betreffenden Lösungsmittel der Auswertung Schwierigkeiten machen. Die Bevorzugung solcher meist organischer, sogenannter kapillaraktiver Stoffe beruht wohl in erster Linie darauf, daß dieselben größere und damit leichter meßbare Wirkungen geben. Außerdem beschränken sich die Messungen meist nur auf ein oder zwei Konzentrationen bei ein und demselben Elektrolyten.

---

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **113**. S. 513. 1861.

2) P. Lenard, Wied. Ann. **46**. S. 584. 1892. Über den Sitz der Doppelschicht als innerhalb der Flüssigkeit befindlich, vgl. P. Lenard, Heidelberg Akad. A 18. S. 6f. 1910. — Probleme komplexer Moleküle, Heidelberg 1914; auch Ann. d. Phys. **47**. S. 475. 1915.

3) E. Bichat und R. Blondlot, Journ. de Phys. (2) **2**. S. 548. 1883; Compt. rend. **100**. S. 793. 1885.

4) F. B. Kendrick, Ztschr. f. phys. Chem. **19**. S. 625. 1896.

5) A. Frumkin, Ztschr. f. phys Chem. **109**. S. 34; **111**. S. 190. 1924; **116**. S. 485; **123**. S. 321. 339. 1926.

Man beobachtet bei dieser „Tropfsondenmethode“ die Änderung der Potentialdifferenz durch den gelösten Stoff, ohne aber die Potentialdifferenz des reinen Lösungsmittels selbst zu kennen. Die Messung geschieht in der Weise, daß man der Oberfläche der zu untersuchenden Lösung eine zweite Oberfläche, und zwar entweder wieder einer Flüssigkeit oder aber eines Metalles gegenüberstellt, und für Spannungsausgleich der einander zugewandten Grenzflächen sorgt.

Es liegt in der Natur der Sache, daß die beobachteten Potentialdifferenzen nur die algebraische Summe von mindestens zwei Spannungssprüngen, dem gesuchten und dem an der „Sonde“, angeben. Zur Ermittlung der Einzelwerte ist die Kenntnis des Sondenwertes oder der Potentialdifferenz einer Vergleichsflüssigkeit notwendig. Es wurde dabei bisher meist so vorgegangen, daß man annahm, die Potentialdifferenz an der Oberfläche kapillarinaktiver Lösungen sei nahezu Null, oder man benutzte als Vergleichsflüssigkeit eine Lösung in „Umkehrkonzentration“, d. h. eine Lösung, die sich unter gewissen Umständen (aber nicht immer) so verhält, als habe sie keine Potentialdifferenz an ihrer Oberfläche. Es steht heute fest, daß je nach der Prüfungsmethode verschiedene Werte für die Umkehrkonzentration gefunden werden, und letzterer überhaupt nicht die Bedeutung zukommt, die man bei ihrer ersten Auffindung[1]) vermuten konnte. Die Umkehrkonzentration ist die Konzentration, die bei dem Wasserfalleffekt der umgebenden Luft keine überschüssige Ladung eines bestimmten Vorzeichens erteilt. Wie schon Hr. Lenard[2]) zeigte und wie kürzlich ausführlich untersucht[3]), hängt dies zunächst von der Art des Zerreißvorganges und dann von der Geschwindigkeit der Oberflächenerneuerung ab.

In den genannten Arbeiten mit den Tropfsonden ist außerdem die Elimination des durch die Versuchsanordnung bedingten Diffusionspotentials meist nicht in einwandfreier Weise durchgeführt (vgl. dazu Teil II der vorliegenden Untersuchung), und im ganzen erweckt, besonders bei den Arbeiten

---

1) P. Lenard, Wied. Ann. 46. S. 584. 1892.

2) P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle. Heidelberg 1914.

3) A. Bühl, Ann. d. Phys. 83. S. 1207. 1927.

aus letzter Zeit, die Art, wie über erkannte und vermutete Fehlerquellen hinweggegangen wird, Erstaunen.

Es schien daher angebracht, zur Schaffung einer sicheren Grundlage die Verhältnisse bei den einfachsten Ionen, deren Verhalten in wäßrigen Lösungen weitgehend bekannt ist, unter reinen Versuchsbedingungen zu untersuchen, und außerdem zu versuchen, unter Umgehung einer Vergleichsflüssigkeit angeblich bekannter Potentialdifferenz den Spannungssprung an der Oberfläche reinen Wassers selbst zu finden.[1] Eine Schwierigkeit besteht in der relativen Kleinheit der Wirkungen, die hohe Anforderungen an die Meßgenauigkeit stellt und eine eingehende Prüfung der Fehlerquellen verlangt. Letztere sind aber, wie z. B. die unerwünschten Diffusionspotentiale, die mitunter ein Mehrfaches der gesuchten Potentiale betragen, mit solcher Genauigkeit (unter richtiger Berücksichtigung aller heutigen Kenntnis über die Elektrolyte) zu ermitteln, das die schließlich gefundenen Werte für die Summe zweier Grenzpotentiale auf 10 v. H. als gesichert angesehen werden dürfen.

Die Feststellung von Einzelpotentialdifferenzen, wie auch die Bestimmung der Potentialdifferenz an reinem Wasser, ist bekanntlich mit großen Schwierigkeiten verknüpft, da sich aus der stets nur meßbaren Summe zweier solcher Werte nicht die Summanden ohne weiteres ableiten lassen. An der Berührungsstelle von Quecksilber mit Elektrolyten ist eine Bestimmung mit einiger Sicherheit durch besondere Kunstgriffe (Verschiebung des Maximums der Elektrokapillarkurve, Tropfelektrode in Quecksilbersalzlösungen) möglich gewesen. Diese Potentialdifferenzen sind von der Größenordnung $^1/_2$ Volt, wobei aber schon die zweite Stelle unsicher ist. Da die an der Grenzfläche flüssig-gasförmig bei den hier betrachteten einfachen Elektrolyten auftretenden Potentialdifferenzen nach unseren Ergebnissen nur wenige Millivolt betragen, ist ein Anschluß an obige Bestimmungen nicht möglich.

---

[1] Es ist auch versucht worden, letzteren aus der Bewegung von Gasblasen in destilliertem Wasser zu ermitteln (L. Putnoky, Ztschr. f. Elektrochem. 19. S. 920. 1913. — Taggart, Phil. Mag. 27. S. 297. 1914), doch sagt Putnoky am Ende seiner Arbeit: „Ob die erhaltenen Werte (60 Millivolt) selbst der Größenordnung nach annähernd(!) richtig sind, hängt von gewissen, noch nicht festgestellten Annahmen ab.“

Es wurde deshalb ein ganz neuer Weg zur Bestimmung von Einzelpotentialen eingeschlagen, der, wie es scheint, in einwandfreier Weise zu richtigen Ergebnissen führt. Es zeigte sich nämlich im Verlauf der vorliegenden Arbeit, daß der durch die besonders gewählten Konzentrationsverhältnisse bedingte eigentümliche Potentialverlauf eine Extrapolation auf reines Wasser und damit schließlich unter Heranziehung der Erfahrungen über den Wasserfalleffekt an diesen Lösungen die Feststellung eines Einzelpotentials erlaubt.

I. Experimenteller Teil

Messung der Summe von drei Potentialsprüngen an Elektrolyten verschiedener Konzentration

1. *Die Meßmethode.* Es wurde die zuerst von Bichat und Blondlot[1]) und dann von Kendrick[2]) angewandte Methode der Tropfsonde benutzt: Die Oberfläche der Tropfsonde — ein in Tropfen sich auflösender Flüssigkeitsstrahl — nimmt das Potential an, das an der Zerfallstelle herrscht. Ein nahezu geschlossener Hohlkörper umschließt die Tropfstelle, dessen Innenpotential die Sonde also anzeigt. Der Hohlkörper ist innen von einer Flüssigkeit berieselt, so daß im Innern des Hohlraums das Potential der Oberflächenschicht der rieselnden Flüssigkeit herrscht. Auf diese Weise wird die algebraische Summe beider Doppelschichten — der Sondenflüssigkeit und der Rieselflüssigkeit — meßbar. Es wird dazu folgende Kette gebildet (in geringer Abweichung von den genannten Autoren, die andere Elektroden oder weitere Zwischenlösungen verwendeten):

Kalomelelektrode	|	Lösung 1	|	Luft	|	Lösung 2	|	Lösung 1	|	Kalomelelektrode
	I		II		III		IV		V	

Insgesamt treten an fünf Grenzflächen Potentialsprünge auf, von denen I und V (nach besonderer Prüfung, vgl. 6.) einander gleich sind und IV nach der Nernstschen Theorie der Konzentrationsketten (über deren Anwendung vgl. Teil II) berechenbar ist. Man erhält also schließlich den Wert für die

---

[1]) a. a. O.

[2]) a. a. O.

Summe II + III. Über die Ermittlung der Einzelpotentialdifferenzen daraus vgl. Teil III.

Das experimentelle Ziel ist zunächst die genaue Messung der Summe II + III + IV, wenn Lösung 1 und Lösung 2 den gleichen Elektrolyten enthalten und nur die Konzentrationen verändert werden.

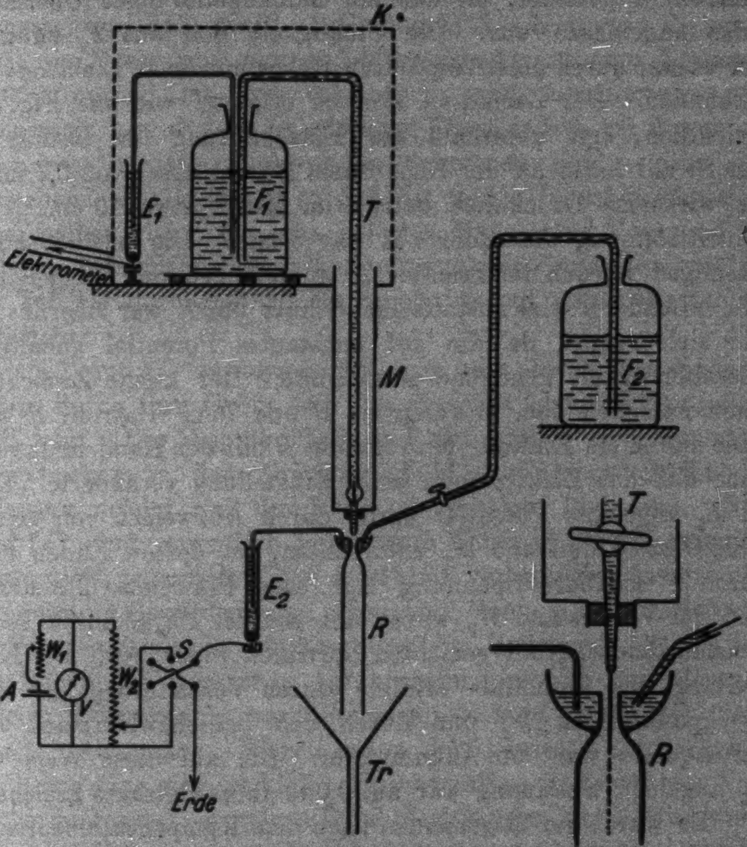


Fig. 1

Fig. 1a

2. *Versuchsanordnung.* Im wesentlichen war sie dieselbe wie die von **Bichat** und **Blondlot** und von **Kendrick**. Die Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit mußten aber noch bedeutend verbessert werden.

Die Anordnung ist aus Fig. 1 und 1a ersichtlich. Das Tropfsystem bestand aus dem Rohr *T* mit Hahn und Ausflußdüse, der 2 Liter fassenden Vorratsflasche F_1 und der Kalomelelektrode E_1, die durch einen Kapillarheber mit F_1 in Verbindung stand und andererseits zum Elektrometer führte. Das Ganze war mit Bernstein isoliert und durch den Drahtkäfig K und das Messingrohr M gut statisch geschützt. Der innen berieselte Hohlraum wurde durch das oben sich verjüngende Glasrohr R gebildet, an das ein halbkugelförmiges Überlaufgefäß angeblasen war. Die Flüssigkeit floß aus F_2 zu und war wieder durch einen kapillaren Heber mit einer Elektrode E_2 verbunden. Der Zerfall in Tropfen erfolgte, wie aus Fig. 1a ersichtlich, erst unterhalb der Einschnürung des Rohres R. Der Strahl hatte an der Düse einen Durchmesser von 0,7 mm; die wirksame Druckhöhe betrug im Mittel etwa 40 cm. Die Eintrittsöffnung des Rohres R war 5 mm. Die ausfließenden Lösungen wurden im Trichter Tr aufgefangen und fortgeleitet. Ein besonderer elektrostatischer Schutz um R war überflüssig, wie sich zeigte, da die auf konstantes Potential gehaltene Rieselflüssigkeit genügend abschirmte. Der kleine Zwischenraum zwischen dem Messingrohr M und dem Glasrohr R war ohne störenden Einfluß. Man konnte R mit der Hand umfassen, ohne daß das Elektrometer seine Einstellung veränderte. Das an E_2 angelegte Potential wurde durch Abzweigen von einem 1000 Ohm-Widerstand W_2 entnommen, an dessen Enden eine durch V meßbare Spannung lag. Das Präzisionsvoltmeter V und der Widerstand W_2 waren mit von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Normalen verglichen. Die Einstellung des Potentials erfolgte durch Veränderung des Abzweigpunktes an W_2 und durch den Schiebewiderstand W_1. Stromquelle war ein Akkumulator. Die auf diese Weise an E_2 angelegte Spannung war auf 0,002 ihres Betrages gesichert.

Es wurde im allgemeinen nach dem Kompensationsprinzip verfahren, und das Potential an E_2 so lange verändert, bis das Elektrometer, dessen Empfindlichkeit 2630 Skalenteile/Volt betrug, wieder auf Null stand und dann die gesuchte Spannung an dem Voltmeter V abgelesen.

3. Für die *Auswahl der zu untersuchenden Elektrolyte* war vor allem die Erwägung ausschlaggebend, daß möglichst einfache Stoffe mit gut bekannten Ioneneigenschaften am besten zu weiteren Schlüssen geeignet sind. Die Erreichung des ge-

steckten Zieles — Feststellung der Potentialdifferenz in der Doppelschicht — setzt genaue Kenntnis der wahren Ionenkonzentration und der wirklichen Beweglichkeiten der Ionen, vor allem zur Ermittlung des durch die Meßanordnung bedingten Diffusionspotentials voraus (vgl. Teil II). Wir beschränken uns daher auf die einfachsten Elektrolyten, nämlich wäßrige Lösungen von KCl, NaCl, LiCl und HCl. Weiterhin beziehen sich die Messungen nur auf hinreichend verdünnte Lösungen (0,0001·normal bis etwa 0,1·normal, nur ausnahmsweise bis 1-normal), was erstens vollständige Dissoziation bei diesen sogenannten starken Elektrolyten annehmen ließ — was sich eingehend bestätigte —, so daß die wahre Ionenkonzentration unmittelbar gleich der aus gelöster Menge und Volumen der Lösung bekannten Gesamtkonzentration ist, und zweitens die im Teil III durchgeführte Extrapolation auf reines Wasser ermöglicht.

K^+ und Cl^- unterscheiden sich nur durch ihre Ladung, kaum durch ihre Größe, wie aus der fast gleichen Beweglichkeit folgt. Die Volumkräfte[1]) sind also gleich, eine besondere Orientierung in dem primären Feld der Doppelschicht des Wassers erfolgt nur durch die elektrischen Ladungen. Na^+ und Li^+ sind wesentlich langsamere Kationen, H^+ dagegen ist wesentlich schneller. Die gewählten Substanzen lassen also ausgeprägte Besonderheiten erwarten. Von einer Variation des Anions, etwa durch Untersuchung der Hydroxyde, wurde mit Rücksicht auf ungünstige Erfahrungen über die Beeinflussung solcher Lösungen in verdünntestem Zustand durch die Glaswände[2]) abgesehen. Waren schon dort gewisse Unsicherheiten in bezug auf die wirkliche Konzentration während des Versuchs vorhanden, so wären diese hier, wo das Verhältnis zweier Konzentrationen auf 0,01 sicher bekannt sein müßte (vgl. 5), so gestiegen, daß eine eindeutige Auswertung der Ergebnisse unmöglich gewesen wäre.

4. *Konzentration der Lösungen.* Ursprünglich wurde die Konzentration der Lösung 1 konstant gehalten (etwa 0,1-n) und nur die der Lösung 2 variiert (von 0,0001 bis 0,1). Es zeigte sich aber bald, daß die gesuchten Potentialdifferenzen

---

[1]) P. **Lenard**, Probleme komplexer Moleküle. Heidelberg 1914.

[2]) A. **Bühl**, Ann. d. Phys. 83. S. 1207. 1927.

der Oberflächen der sich gegenüberstehenden Lösungen bei weitem nicht in dem Maße zunahmen, wie die Diffusionspotentiale es bei Vergrößerung des Konzentrationsunterschiedes taten. Letztere sind bekanntlich nach Hrn. Nernst dem Logarithmus des Verhältnisses beider Konzentrationen proportional, so daß also für die Konzentrationsverhältnisse 1:1; 1:10; 1:100; 1:1000 die Diffusionspotentiale von 0 bis 3 ansteigen. Da dieselben vom Meßergebnis zu subtrahieren sind, sinkt die Genauigkeit des Endergebnisses für den zu weiteren Schlüssen wertvollsten Bereich — nahe der Konzentration Null — außerordentlich.

Es wurde daher dies (von den früheren Autoren, wenn überhaupt die Konzentration variiert wurde, stets benutzte) Verfahren aufgegeben, und statt dessen mit konstantem Konzentrationsverhältnis 1:10 gearbeitet und die Konzentrationen beider Lösungen stets zusammen variiert. Dadurch wird das zu subtrahierende Diffusionspotential stets gleich groß (streng genommen nur angenähert, vgl. Teil II). Das Verhältnis 1:10 ist besonders vorteilhaft, weil einerseits Abweichungen von dem genauen Wert noch genügend klein gehalten werden können, andererseits das Diffusionspotential in günstigem Verhältnis zu der gesuchten Potentialdifferenz der Doppelschicht steht.

Wie dann später die auf diese Weise aufgenommenen Kurven (vgl. 10 u. 16) zeigten, ermöglicht dieses Verfahren der konstanten Konzentrationsverhältnisse überhaupt erst eine sichere Extrapolation der Einzelpotentialkurven und die Bestimmung der Potentialdifferenz für reines Wasser (vgl. Teil III), so daß es sich für alle weitern derartigen Untersuchungen empfehlen dürfte.

5. *Herstellung der Lösungen; Konzentrationsmessung.* Die Lösungen wurden aus reinsten Merckschen Präparaten und besonders destilliertem Wasser hergestellt. Das Wasser, im Zinnkühler zweifach destilliert, hatte eine Leitfähigkeit kleiner als $1,0 \cdot 10^{-6}$/Ohm. Zehntelnormallösungen wurden durch Auflösen abgewogener Mengen hergestellt und durch Leitfähigkeismessungen kontrolliert. Die nötigen Angaben waren aus den Tabellen von Kohlrausch und Holborn[1]) entnommen. Das

---

[1]) F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1916.

Leitvermögen der Zehntelnormallösungen wurde jedoch nicht unmittelbar gemessen, sondern die Lösungen erst mit genau kalibrierten Pipetten und Büretten auf das Zehnfache verdünnt. Man konnte dann alle Leitfähigkeiten mit demselben, vorher sorgfältig geeichten Widerstandsgefäß der Kohlrauschschen Anordnung messen und daraus die Konzentrationen berechnen.

Für die spätere Berechnung des Diffusionspotentials ist eine Betrachtung der notwendigen Genauigkeit der Konzentrationsmessung von Bedeutung. Die Fehlergrenze der Eichung des Widerstandsgefäßes mit gesättigter Gipslösung betrug ± 0,5 v. H. Da die Ablesung an der Brücke, wenn man durch geeignete Vorschaltwiderstände in der Nähe der Mitte der Brücke bleibt, auf 0,04 v. H. sicher ist, folgt als möglicher Fehler für die absolute Konzentration ± 0,5 v. H. Das Verhältnis zweier Konzentrationen ist mit der Genauigkeit der Brückenablesung zu bestimmen, sofern die Temperatur bei beiden Messungen genau gleich bleibt. Da sich letztere praktisch nur auf etwa 0,1° konstant halten läßt, sinkt die Genauigkeit der relativen Messung auf etwa ± 0,12 v. H. Fordert man, daß das Diffusionspotential, soweit es durch das Konzentrationsverhältnis bestimmt ist, auf 0,01 Millivolt richtig sein soll, so ergibt sich als obere Grenze für den zulässigen Fehler in der Messung des Konzentrationsverhältnisses von c_1/c_2 folgendes:

	HCl	LiCl	NaCl	KCl	
Diffusionspotential (ungefähr)	39	19	12	0,4	Millivolt
Zulässiger Fehler für c_1/c_2	± 0,06	± 0,1	± 0,2	± 5,6	v. H.

Bei HCl ist also wegen des Temperaturfehlers nur eine Sicherheit von etwa 0,02 Millivolt zu erreichen.

Es wurde jedesmal c_1 gemessen und dann c_2 so lange durch Zugießen von Wasser oder konzentrierterer Lösung verändert, bis $\frac{c_1}{c_2} = 10$ innerhalb der angegebenen Grenzen lag. Bei den verdünntesten Lösungen ($c < 0{,}001$-normal) war es nicht immer möglich, innerhalb der Fehlergrenzen zu bleiben, da die ursprünglich genau eingestellten Lösungen nach Einfüllen in die Apparatur mitunter kleine Veränderungen zeigten. (Über die Konzentrationsprüfung während einer Meßreihe vgl. 9.)

6. *Die Kalomelelektroden.* Die verwendeten Elektroden enthielten nicht, wie sonst üblich, Kaliumchloridlösung in Berührung mit dem Kalomel–Quecksilberbrei, sondern *jeweils das gleiche Chlorid wie die zu untersuchende Lösung.* Nur bei den Versuchen mit Salzsäure waren die Elektroden mit Kaliumchloridlösung gefüllt. Die Verwendung des betreffenden Alkalichlorides als Elektrodenflüssigkeit hat den Vorteil, daß in der ganzen Kette nur die zu untersuchenden Ionen vorkommen, abgesehen von den Hg-Ionen in unmittelbarer Nähe der metallischen Quecksilberableitungen. Allerdings sollen die Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen der Elektrodenflüssigkeiten und Versuchslösungen auf beiden Seiten gleich sein und daher sich aufheben, doch ist die Möglichkeit, daß bei längerer Versuchsdauer allmählich der eine Elektrolyt in den anderen diffundiert und so vielleicht zu Störungen Anlaß gibt, bei den hier verwandten einheitlichen Lösungen von vornherein ausgeschlossen. Die NaCl- und LiCl-Lösung bewährte sich in Berührung mit dem Kalomel ausgezeichnet, und die Konstanz der Elektroden war nicht merklich anders, als die von KCl-Elektroden.

Die Herstellung der Kalomelelektroden geschah durch *Trockenbereitung*, die eine größere Konstanz gab als die übliche nasse Bereitung, dabei aber wesentlich einfacher und schneller vonstatten ging. Reines, besonders gewaschenes Kalomel (Merck) wird in trockenem Zustand in einer Achatschale mit frisch destilliertem Quecksilber zu einem dunkelgrauen Pulver sorgfältig verrieben und auf das Quecksilber des Elektrodengefäßes 5—7 mm hoch geschichtet. Letzteres besteht aus einem 2 cm weiten Reagenzrohr aus Jenaer Glas mit unten eingeschmolzenem Platindraht. Darauf wird die betreffende Alkali–Chloridlösung (0,01- oder 0,1-normal) aufgegossen und durch vorsichtiges Klopfen dafür gesorgt, daß alle Luftblasen aus dem Pulver entweichen. Mit diesen aufsteigende Teilchen des Pulvers werden durch Überlaufenlassen der Flüssigkeit entfernt. Die so hergestellten Elektroden E_1 und E_2 (Fig. 1) hatten immer vollkommen gleiches Potential, d. h., wenn man sie mit einem Kapillarheber verband, gaben sie am Elektrometer keinen Ausschlag, der größer war als 0,04 Millivolt. Die nach dem nassen Verfahren hergestellten Elektroden (Zusatz der wäßrigen

Lösung in die Reibschale zur Herstellung eines Breies) gaben meist schlechter übereinstimmende Potentiale, vor allem, wenn 0,01-normale Lösung verwendet wurde. Es dürfte dies wohl auf Verdampfung und Konzentrationsänderung während des Anrührens zurückzuführen sein.

Die aus den Glasrohren herausragenden Platindrähte tauchten in Quecksilbernäpfe, die durch Drähte abgeleitet waren. Vor und nach jeder Meßreihe wurden die Elektroden durch Kapillaren miteinander verbunden und eine etwa aufgetretene Potendialdifferenz besonders gemessen.

Die Elektroden mit ihren Haltern hatten nicht gleichen Wasserwert und folgten daher Temperaturschwankungen des Zimmers verschieden schnell, was Potentialdifferenzen zur Folge hatte (der Temperaturkoeffizient solcher Elektroden ist verhältnismäßig groß.[1]) Es wurden deshalb alle Messungen in einem temperaturkonstanten Raum durchgeführt.

Die Verbindungskapillaren von etwa 0,3—0,5 mm Durchmesser waren aus Glas gezogen und vorher 24 Stunden in destilliertem Wasser aufbewahrt, damit lösliche Bestandteile sich entfernten, und wurden vor Gebrauch mehrere Stunden mit der jeweiligen Lösung durchspült.

7. *Strömungspotentiale.* Bei den Untersuchungen der verdünnteren Lösungen traten auffallende Unregelmäßigkeiten und Störungen auf, die bald als Folgen von Strömungspotentialen, vornehmlich in der Düse, erkannt wurden. Letztere wirkt mit ihrer feinen Ausflußöffnung wie eine kurze Kapillare. Wie **Quincke** zuerst gezeigt hat[2]), ist die auftretende Potentialdifferenz proportional dem Druck und von der Länge der Röhre und Form der Öffnung weitgehend unabhängig, der Proportionalitätsfaktor hängt nur von der Substanz des Diaphragmas und der Lösung ab. Nach Messungen von **Haga**[3]) betragen in Kapillaren von 0,348 mm Radius bei 100 mm Hg-Druck und destilliertem Wasser die Potentialdifferenzen 0,42 Volt. Da bei den vorliegenden Versuchen der Druck etwa 20 mm Hg betrug, wären also bis zu 80 Millivolt Aufladung für reines

---

1) Vgl. W. **Nernst**, Ztschr. f. phys. Chem. 4. S. 139. 1889.

2) G. **Quincke**, Pogg. Ann. 107. S. 1. 1859; 110. S. 38. 1860.

3) H. **Haga**, Wied. Ann. 2. S. 326. 1877; 5. S. 287. 1878.

Wasser zu erwarten. Nach **Helmholtz** gilt für diese Strömungspotentiale

$$E_s = \frac{E_w \cdot D \cdot p}{4\pi\eta \cdot \varkappa},$$

worin E_s das Strömungspotential, E_w die Potentialdifferenz der Doppelschicht Glas–Lösung, D die Dielektrizitätskonstante der Lösung, p den Druck, η die innere Reibung und $\varkappa$ die Leitfähigkeit derselben bedeuten.

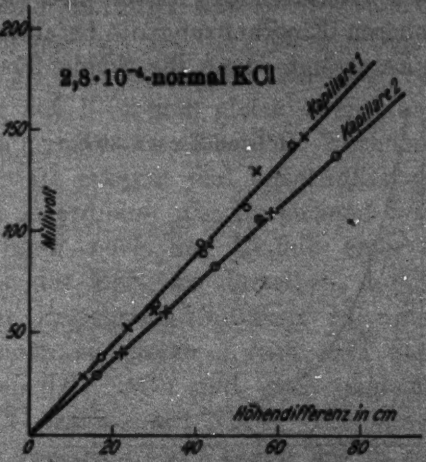
Die hier auftretende Potentialdifferenz E_w ist natürlich nicht identisch mit der in vorliegender Arbeit zu untersuchenden Potentialdifferenz an der Grenzfläche gegen Luft, da hier ein besonderer Einfluß der Glasmoleküle der Wand anzunehmen ist, und außerdem eine tangentiale Verschiebung der Schichten stattfindet und zu diesem Potentialsprung Anlaß gibt. Es soll daher nicht weiter auf die theoretischen Überlegungen eingegangen werden[1]), sondern nur kurz gezeigt werden, wie die in der Versuchsanordnung auftretenden Strömungspotentiale experimentell in ihren Eigenschaften untersucht und dann unschädlich gemacht wurden.

Um zu prüfen, ob die Strömungspotentiale auch im vorliegenden Fall von der Länge der Kapillaren unabhängig und nur der Druckdifferenz proportional sind, wurden die beiden Kalomelelektroden durch kurze Kapillarheber mit zwei kleinen Bechergläsern mit 0,00028 normal-KCl-Lösung und letztere miteinander durch eine an den Enden rechtwinklig umgebogene, 80 cm lange Kapillare verbunden. Dieselbe war vorher 24 Stunden gewässert. Die Gefäße waren so aufgestellt, daß alle Flüssigkeitsspiegel auf gleicher Höhe standen. Die Potentialdifferenz war dann genau Null. Senkte man nun das eine Becherglas mitsamt seiner Elektrode, so entstand eine Potentialdifferenz durch die Strömung in der Kapillaren derart, daß das obere Ende sich negativ auflud. Sie stieg mit der Höhendifferenz bis auf 158 Millivolt für 70 cm Höhe an, und war dem Druck proportional (Fig. 2). Die durchfließende Flüssigkeitsmenge betrug im letzten Falle 7 mg/Min.

Um die Unabhängigkeit von der Länge zu prüfen, wurde dieselbe Kapillare nun nach und nach durch Abbrechen verkürzt und in senkrechter Lage als Heber verwendet. Während also vorher die Höhendifferenz durch verschiedene Neigung bei gleicher Länge verändert wurde, geschah dies jetzt durch verschiedene Länge der senkrechten Kapillaren. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Fig. 2 zu ersehen und zeigen völlige Übereinstimmung mit der früheren Druckabhängigkeit, so daß die Unabhängigkeit von der Länge deutlich zum Ausdruck kommt. Aber auch der Querschnitt spielt (innerhalb gewisser Grenzen) keine Rolle. Obwohl die Kapillare oben etwas weiter war als unten, trat trotzdem der in Fig. 2 wiedergegebene lineare Anstieg auf. Verschiedene Kapillaren, die aus demselben Glasrohr gezogen sind, gaben ein wenig voneinander abweichende Geraden (Fig. 2), was schon lange bekannt ist.

---

[1]) Vgl. **L. Smoluchowsky**, Handb. d. Elektrizität und Magnet. von Graetz Bd. 2; **H. Freundlich**, Kapillarchemie. 2. Aufl. Leipzig 1922.



× + verkürzte senkrechte Kapillare
○ ⊙ schräge, 80 cm lange „

Fig. 2

Der Einfluß der Konzentration ist aus Fig. 3 ersichtlich: das Strömungspotential fällt außerordentlich steil mit wachsender Konzentration ab, aber selbst bei 0,01-normalen Lösungen beträgt es noch etwa 2 Millivolt für KCl, in Übereinstimmung mit Werten, die man erhält, wenn man in der Hauptanordnung gleich konzentrierte Lösungen durch die Tropfsonde untersucht. Es ist daraus zu schließen, daß tatsächlich die Düse ein Strömungspotential erzeugt, das entsprechend der Druckhöhe von etwa 40 cm Wassersäule quantitativ mit den an längeren Kapillaren erhaltenen Werten übereinstimmt. Auch bei den anderen Elektrolyten traten solche Potentiale in der gleichen Größenordnung auf.[1])

Vermeiden lassen sich die Strömungspotentiale in der benutzten Versuchsanordnung nicht, es bleibt also nichts anderes übrig, als sie jeweils experimentell zu bestimmen und in Rechnung zu setzen. Dies geschah in einfacher und verläßlicher Weise dadurch, daß man den Sondenstrahl und die rieselnde Flüssigkeit in Berührung brachte, und zwar so, daß durch seitliches Verschieben des Rieselrohres der Sondenstrahl innerhalb der oberen Einschnürung die herabrieselnde Flüssigkeit berührte. Es strömte dann die Sondenflüssigkeit mit der vollen, der späteren Tropfsondenmessung entsprechenden Geschwindigkeit durch die Düse, so daß das dort auftretende Strömungspotential in beiden Fällen das gleiche sein mußte. Nur durch eine derartige Messung bei voller Strömungsgeschwindigkeit und tangentialer Berührung der Flüssigkeiten bekommt man konstante Werte. Läßt man dagegen die Düse in das Überlaufgefäß eintauchen, so erhält man ganz unsichere Spannungen. Erst bei vollständig abgestelltem Hahn des Tropfrohres und eingetauchter Düse ist die Potentialdifferenz der gesamten Kette, wie zu erwarten, gleich Null. Eine solche

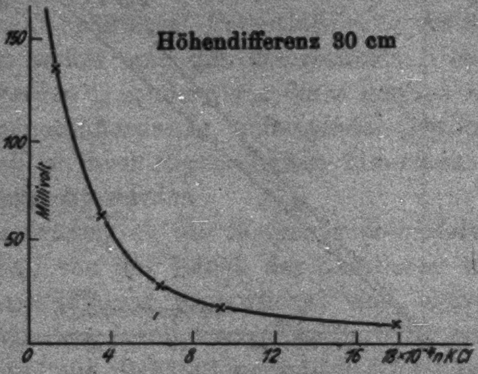


Fig. 3

---

[1]) Die Potentialdifferenz von 1,5 Millivolt, die Hr. A. Frumkin (Ztschr. f. phys. Chem. 109. S. 34. 1924) erhält, wenn er 0,01 normal-Schwefelsäure einer gleichen Lösung gegenüberstellt, dürfte so zu erklären sein.

Messung ist dann eine letzte Kontrolle des fertig zusammengesetzten Apparates auf Gleichheit der beiden Kalomelelektroden, da Unsymmetrien in den Zwischenlösungen stets solche Diffusionspotentiale gäben, deren Summe gleich Null wäre. Mißt man dann mit tangentialer Berührung der strömenden Flüssigkeiten, so erhält man das jeweilige Strömungspotential, das dann als Nullpunkt genommen wurde. In den späteren Angaben ist es bereits in Abzug gebracht.

Um Strömungspotentiale in den Verbindungskapillaren zwischen Vorratsflasche und Kalomelelektrode zu vermeiden, wurde stets dafür gesorgt, daß die Flüssigkeitsspiegel in Flasche und Elektrode bis auf höchstens 1 cm (bei sehr verdünnten Lösungen sogar auf 1—2 mm) gleich hoch standen.

8. *Variation der Versuchsanordnung.* Nachdem die störenden Strömungspotentiale erkannt und unschädlich gemacht waren, erwies sich die Anordnung als hinreichend konstant und zuverlässig. Es blieb noch der Einfluß einer Änderung der Weite der Düse, des Materials derselben, der Strahlgeschwindigkeit und der Rieselgeschwindigkeit zu untersuchen. Zur Verwendung kamen zu diesem Zweck zwei gleiche Lösungen (0,01 NaCl gegen 0,01 NaCl) und zwei ungleiche Konzentrationen (0,1 NaCl gegen 0,001 NaCl). Die jeweilige Ausflußgeschwindigkeit wurde durch Wägung der in gemessener Zeit aufgefangenen Flüssigkeitsmenge bestimmt. Bei der für die endgültigen Versuche verwendeten Düse und vollgeöffnetem Hahn der Tropfsonde (42 cm Wasserdrucksäule) ergab sich, wenn man die Geschwindigkeit der Rieselflüssigkeit von 0,30 g/Sek. bis auf 1,51 g/Sek. steigert, für 0,01 NaCl gegen 0,01 NaCl die Spannung von $-0{,}64 \pm 0{,}04$ Millivolt, wobei die angegebene Fehlergrenze von $^1/_{10}$ Skalenteil des Elektrometers ist, also mit der Beobachtungsgrenze zusammenfällt. Es ist also keinerlei Einfluß der Rieselgeschwindigkeit in diesem Geschwindigkeitsbereich festzustellen. Erst wenn sie kleiner als 0,30 g/Sek. wird, treten Schwankungen auf, was aber auf der dann nicht mehr genügenden Benetzung beruht.

Variation der Geschwindigkeit des Sondenstrahles beeinflußt zunächst nur die Schnelligkeit der Einstellung des Elektrometers bei unvollständiger Kompensation, also die Meßgeschwindigkeit, indem der schnellere Strahl schneller das Potential des Holraumes anzeigt. Man bekommt dadurch die Möglichkeit einer Kontrolle der Isolation, indem man prüft, ob bei verschiedener Strahlgeschwindigkeit dieselbe Aufladung zustande kommt. Der brauchbare Bereich lag zwischen 0,2 und 0,5 g/Sek. Strahlgeschwindigkeit. Langsamere Strahlen geben inkonstante Einstellungen.

Ob die verdünntere oder die konzentriertere Lösung als Tropfflüssigkeit diente, war vollkommen gleichgültig.

Eine Störung durch etwa auftretende *Wasserfallwirkung* war nicht zu bemerken. Erst wenn man das Rieselrohr unten teilweise verschloß, machten sich kleine Schwankungen und mitunter auch dauernd sich steigernde Aufladungen bemerkbar, die auf solche Wirkungen hindeuteten. Die Auflösung des Sondenstrahls in Tropfen erfolgte auch ohne viel seitliches Spritzen, so daß keine starke Störung zu erwarten war. Der unter dem Rieselrohr befindliche Trichter war so aufgestellt, daß die Flüssigkeiten fast geräuschlos auftrafen, wodurch ebenfalls Wasserfallwirkung auf ein Minimum beschränkt war.

Die Veränderung der Düsenöffnung durch probeweise Verwendung anderer Düsen, auch einer solchen aus Eisen, gaben keine anderen Werte, sofern nicht offensichtliche Wasserfallwirkung der stärkeren Strahlen vorlag.

9. *Beispiel einer Beobachtungsreihe.* Nach dieser eingehenden Untersuchung der Fehlerquellen — definierte Konzentration in verdünnten Lösungen zur sicheren Bestimmung des Diffusionspotentials, Berücksichtigung der Strömungspotentiale und Vermeidung der Wasserfallwirkung — sind wohl alle nach heutiger Kenntnis zu erwartenden Fälschungen ausgeschlossen und die Methode von Bichat und Blondlot zu einer Präzisionsmethode zur Messung von Doppelschichtpotentialdifferenzen durchgebildet. Die Methode erlaubt jetzt (bei einfachen Elektrolyten) Potentialdifferenzen in der Größenordnung von 0 bis 50 Millivolt auf 1 Millivolt sicher zu messen.

Es sei hier an einem Beispiel der Gang einer Messung erläutert.

HCl

Ausgangslösung 0,1-normal.

Lösung 1 und 2 durch Verdünnen hergestellt.

Genauer Ausgleich nach Konzentrationsberechnung aus Leitfähigkeitsmessung.

Nach Einfüllung in die Apparatur:

Probe aus d. Düse	Probe aus d. Rieselrohr
0,01360-n	0,001359-n

Lösung 1: **Lösung 2:**

Temp. 16,6° Zimmertemp. 16,8° Temp. 16,3°

Elektrode E_1 gegen Elektrode E_2 (in gleicher Höhe stehend, direkt durch Heber verbunden)

0,0 ± 0,04 Millivolt.

Vollständige Kette, Düse in Überlaufgefäß tauchend, Hähne geschlossen

−0,14 Millivolt

Tangentialer Kontakt der strömenden Flüssigkeiten

−1,78 Millivolt.

Konzentrationsprobe:

0,01361-n 0,001360 n

Tangentialer Kontakt:

−1,74 Millivolt.

Tropfsondenmessung; mit Kompensation, Elektrometer auf Null, Spannung am Voltmesser abgelesen

−40,18 Millivolt.

Tangentialer Kontakt:

−1,64 Millivolt.

Tropfsondenmessung ohne Kompensation, Spannung am Elektrometer abgelesen

−40,22 Millivolt.

Tangentialer Kontakt

−1,78 Millivolt.

Tropfsonde (Kompensation)

−40,10 Millivolt.

Tangentialer Kontakt

−1,60 Millivolt.

Konzentrationsprobe:

0,01360-n 0,001361-n

Wiederholung dieser Meßreihe gab als Mittelwert

−40,17 bzw. −1,81 Millivolt.

Konzentrationsprobe: 0,1359 und 0,001361-n.

Elektroden im Kontakt: +0,04 Millivolt.

Gesamtmittel für 0,0136-n gegen 0,00136 n-HCl:

Tropfsonde: . . . . . . −40,17 Millivolt

Tangentialer Kontakt: − 1,77 „

Differenz: −38,40 Millivolt.

Jeder der in den Kurven der Fig. 4 eingetragenen Punkte ist das Ergebnis einer solchen Beobachtungsreihe. Die Endwerte waren auch nach Wochen stets gut reproduzierbar.

Beim Übergang zu anderen Konzentrationen wurde längere Zeit mit der neuen Lösung vorgespült, bei Wechsel des Elektrolyten alle Gefäße und Rohre 24 Stunden mit mehrfach gewechselten, destilliertem Wasser gefüllt aufbewahrt, und die Kapillaren durch neue, vorher gewässerte, ersetzt.

10. *Das Ergebnis der Messungen* an wäßrigen Lösungen von KCl, NaCl, LiCl und HCl ist in Fig. 4 zusammengefaßt.

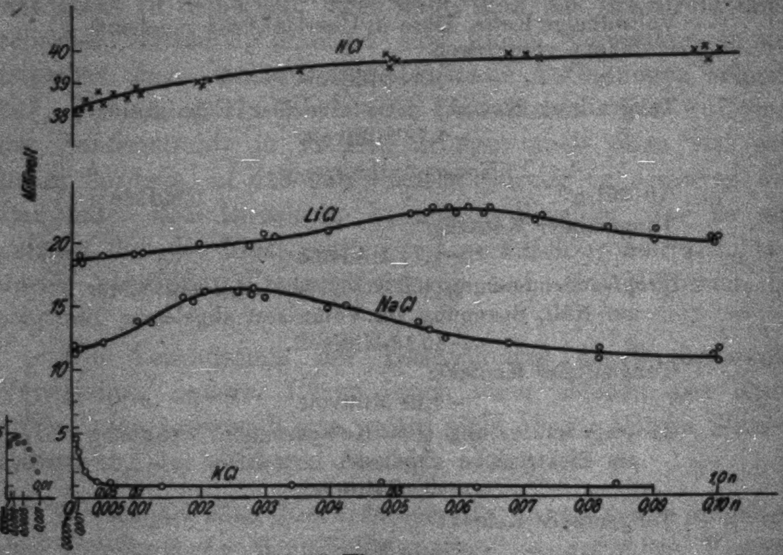


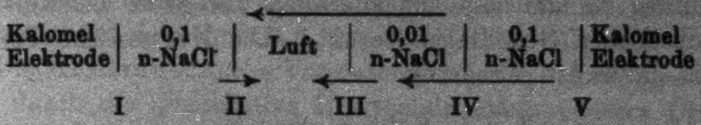
Fig. 4

Die Kurven stellen das unmittelbare Beobachtungsergebnis dar, nämlich die nach dem Schema in 9 gemessenen Potentialdifferenzen der in 1 angegebenen Gesamtkette. Als Abszisse sind die Konzentrationen aufgetragen und zwar unter dem Strich die verdünntere, über dem Strich die zehnmal konzentriertere Lösung. Im allgemeinen diente die letztere als Tropfflüssigkeit und stand mit dem Elektrometer in Verbindung. Die Elektrometeraufladung war dann bei den Alkalichloriden negativ, bei Salzsäure positiv. Die positive Aufladung bei HCl ist durch das hier anders gerichtete Diffusionspotential bedingt, welches mit Ausnahme des KCl stets den größten Summanden in der Kette darstellt und in seinem Vorzeichen davon abhängt, ob das Kation oder das Anion größere Beweglichkeit besitzt. Näheres darüber vgl. Teil II.

II. Teil

Die Berechnung des Diffusionspotentials

11. *Allgemeines.* Die Kurven der Fig. 4 stellen die experimentell gemessene Spannung der Gesamtkette dar. An dem Beispiel der NaCl-Lösung seien die einzelnen Potentialsprünge näher betrachtet. In der Kette



sind die Potentialdifferenzen I und V einander gleich, wie experimentell besonders geprüft war (6). Wir können also die Betrachtungen auf die Potentialsprünge II, III und IV beschränken. Es sei die linke Elektrode mit dem Elektrometer verbunden, die rechte geerdet. (In Wirklichkeit wurde meist (vgl. 9) rechts ein solches Potential angelegt, daß das Elektrometer in Ruhe blieb, was aber nur experimentelle Gründe hatte. Die hier gewählte Darstellung ist übersichtlicher.)

Wenn das Elektrometer, wie bei dem KCl-, NaCl- und LiCl-Lösungen, negative Ladung anzeigt, so heißt das, daß negative Ladung nach links in der Kette sich verschoben hat, was oben durch den großen Pfeil angedeutet sei. Die Spitze des Pfeiles zeigt also negative Ladung an, sein anderes Ende positives.

Das Diffusionspotential IV kommt dadurch zustande[1], daß die Ionen aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung diffundieren, wobei das schnellere Ion vorauseilt. Gleichgewicht herrscht dann, wenn die durch das Vorauseilen des schnelleren Ions entstandene Potentialdifferenz die weitere Trennung der Ionenarten verhindert. Da in obigem Beispiel das Cl-Ion das schnellere ist (ebenso wie bei den übrigen Alkalichloriden), so nimmt die verdünntere Lösung stets negative Ladung an, was durch den bei IV gezeichneten Pfeil angedeutet sei.

---

[1] W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 2. S. 613. 1888.

Wären die Oberflächenpotentiale II und III gleich Null oder einander gleich, so würde das Elektrometer lediglich das Diffusionspotential IV anzeigen. Die Oberflächenpotentiale sind jedoch bei hinreichend verdünnten Lösungen (unterhalb der Umkehrkonzentration) nach den Ergebnissen bei der Wasserfallwirkung außen negativ zu erwarten, und zwar für die verdünntere Lösung stärker als für die andere (Pfeile bei II und III). Der große Pfeil ist die Resultierende der drei Potentialdifferenzen, die unmittelbar gemessen wird.

Das unerwünschte Diffusionspotential IV ist nur durch Rechnung zu ermitteln, die allerdings auf guter Kenntnis der physikalischen Grundlagen beruht.[1] Die Nernstsche Theorie liefert dafür den Ausdruck

$$E_d = \frac{u - v}{u + v} R \cdot \Theta \ln \frac{C_1}{C_2}, \tag{1}$$

worin u und v die Beweglichkeiten von Kation und Anion, R die Gaskonstante (in elektrochemischem Maß), Θ die absolute Temperatur und C_1 und C_2 die beiden Konzentrationen (etwa in Grammolekülen im Liter) bedeuten.

12. Bei der *Nernstschen Gleichung* ist angenommen, daß u und v konstant, also von der Konzentration unabhängig sind. Außerdem ist der Dissoziationsgrad zunächst nicht berücksichtigt. Es stimmten daher auch schon bei dem ersten Vergleich die gemessenen Diffusionspotentiale mit den berechneten nicht überein.[2] Man hat dann versucht — unter Beibehaltung der Annahme konzentrationsunabhängiger Beweglichkeiten — eine unvollständige Dissoziation dadurch in Betracht zu ziehen, daß man C_1 und C_2 mit dem vermeintlichen Dissoziationsgrad $\frac{\varLambda_C}{\varLambda_\infty}$ ($\varLambda_C$ und $\varLambda_\infty$ Äquivalentleitvermögen bei der Konzentration C bzw. bei unendlich großer Verdünnung) multiplizierte, und so wahre Ionenkonzentrationen, in folgendem mit c bezeichnet,

---

[1] Die zweite Möglichkeit, nämlich das Diffusionspotential durch Einschaltung einer gesättigten KCl-Lösung nach N. Bjerrum (Ztschr. f. phys. Chem. 53. S. 428. 1905) überhaupt zu vermeiden, mußte bei dem großen Konzentrationsgefälle gegen die hier untersuchten Lösungen gänzlich ausscheiden.

[2] W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chemie 4. S. 139. 1889.

auf die es natürlich hier nur ankommt, in Rechnung gesetzt zu haben glaubte. Der Ausdruck $\frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty}$ ergibt aber, da

$$\Lambda_c = (u_c + v_c)\,\Delta_c \tag{2}$$

ist, nicht den wahren Dissoziationsgrad Δ, d. h. das Verhältnis der Zahl der in Ionen zerfallenen Moleküle zu der insgesamt in Lösung befindlichen Molekülzahl, sobald man zuläßt, daß auch die *Beweglichkeiten Funktionen der Konzentration* sind.

Diese Möglichkeit hat schon Kohlrausch in Betracht gezogen und selbst in seinen letzten Arbeiten noch von der Konzentration abhängige Beweglichkeiten aus seinen Leitfähigkeitsmessungen berechnet.[1])

Die Kohlrauschsche Vermutung hat, wie bekannt, neuerdings durch die quantitative Übereinstimmung gewisser Überlegungen, die sich auf die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen beziehen[2]), mit dem sogenannten Quadratwurzelgesetz eine starke Stütze gefunden, so daß man wohl im Verein mit anderen Kenntnissen über die verdünnten Lösungen annehmen darf, daß bei den starken Elektrolyten (zu denen die hier betrachteten gehören) der Dissoziationsgrad bis zu etwa 0,1-normal gleich Eins ist, also die wahre Ionenkonzentration gleich der Gesamtkonzentration ist. Unter dieser Annahme sind die folgenden Überlegungen und Rechnungen durchgeführt, wobei die Annahme als zutreffend gezeigt werden konnte; vgl. 17.

13. Da die Ionenbeweglichkeiten in der Berechnung des Diffusionspotentials die Hauptrolle spielen, sei hier eine kurze *Kritik unserer Kenntnis über Ionenbeweglichkeit und ihrer Abhängigkeit von der Konzentration* eingeschaltet.

Die Kenntnis derselben stützt sich auf die Messung der Leitfähigkeit und der Hittorfschen Überführungszahl. Während erstere für die verschiedenen Konzentrationen seit Kohlrausch mit großer Genauigkeit bekannt ist, ist unsere Kenntnis der Überführungszahl, deren exakte Messung, vor allem der Konzentrationsabhängigkeit, außerordentlich schwierig durchzuführen ist, weit unsicherer. Es steht noch nicht einmal fest, ob dieselbe für verdünnte Lösungen konstant bleibt oder sich mit der Konzentration ändert. Nimmt man mit Kohlrausch[1]) zunächst an, daß für KCl unter 0,1-normal das Überführungsverhältnis praktisch konstant bleibt und zwar $0{,}503_{Cl} : 0{,}497_K$ ist, und daß außerdem die Beweglichkeit desselben Ions in verschiedenen Verbindungen die gleiche ist, so ergeben sich die Beweglichkeiten der K- und Cl-Ionen durch bloße Multiplikation dieser Verhältniszahlen mit dem zu jeder Konzentration gehörigen Äquivalentleitvermögen

---

[1]) Vgl. z. B. F. Kohlrausch u. M. E. Maltby, Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt 3. S. 156. 1900; F. Kohlrausch, Ges. Abh. 2. S. 892.

[2]) P. Debye u. E. Hückel, Phys. Ztschr. 24. S. 185, 305. 1923.

$$u_K = 0{,}497 \cdot \Lambda$$

$$v_{Cl} = 0{,}503 \cdot \Lambda,$$

und die Beweglichkeiten der anderen Ionen durch Subtraktion, so daß z. B.

$$u_{Na} = \Lambda_{NaCl} - v_{Cl}$$

wird.

Nach Ausgleich der so aus Leitfähigkeitsmessungen an Alkalichloriden und -nitraten und des für KCl als richtig angenommenen Überführungsverhältnisses 0,503 : 0,497 berechnet Kohlrausch folgende Ionenbeweglichkeiten:

Tabelle 1

Konzentration	K	Na	Li	Cl
0,0001-n	64,15	43,19	33,17	64,98
0,001	63,28	42,45	33,04	64,04
0,01	60,75	40,49	30,82	61,49
0,1	55,15	36,37	27,54	55,80

Setzt man aus diesen ausgeglichenen Beweglichkeiten rückwärts wieder die Leitvermögen zusammen, so finden sich nirgends Abweichungen von den wirklich beobachteten, die größer wären als 1 v. H.

Bei dieser Berechnungsweise sind die Überführungszahlen für NaCl und LiCl nicht mehr konstant, bei NaCl wächst es z. B. von 0,6005 : 0,3995 für $^1/_{10\,000}$-normal auf 0,605 : 0,395 für $^1/_{10}$-normal. Diese Änderung liegt jedoch innerhalb der Fehlergrenzen der bisherigen direkten Überführungsmessungen. Man kann daher auch mit Kohlrausch noch die zweite Möglichkeit in Betracht ziehen, daß nämlich das Überführungs-

---

1) F. Kohlrausch u. M. E. Maltby, a. a. O.

verhältnis bei allen Elektrolyten innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereichs konstant bleibt. Dann errechnen sich folgende Beweglichkeiten.

Tabelle 2

Konzentration	K	Na	Li	Cl
0,0001-n	64,15	43,21	33,28	64,9(6)
0,001	63,29	42,56	32,69	63,9(4)
0,01	60,85	40,75	31,20	61,2(4)
0,1	55,68	36,78	27,91	55,(37)

Man sieht aus dem Vergleich der beiden Berechnungsarten, daß unsere Kenntnis der Beweglichkeiten keine allzu genaue ist und mit derselben Unsicherheit ist auch das aus ihnen berechnete Diffusionspotential behaftet. Damit ist aber auch der Berechnung der Oberflächenpotentiale nach der hier verwandten Methode eine Genauigkeitsgrenze gesetzt.

14. Die Nernstsche Formel [Gleichung (1)] ist für konzentrationsabhängige u und v zunächst überhaupt nicht anwendbar, denn man weiß nicht, welche Beweglichkeiten man bei den zwei Konzentrationen c_1 und c_2 benutzen soll.

Das Problem, das Diffusionspotential für zwei verschiedene u und v zu berechnen, ist von Planck[1]) gelöst worden, zunächst mit dem Zweck, die Potentialdifferenz zwischen sich berührenden verschiedenen Elektrolyten zu finden. Wir wenden hier die *Plancksche Formel* auf zwei gleiche, nur in verschiedener Konzentration aneinandergrenzende Elektrolyte an, indem wir der einen Lösung die Parameter

$$c_1, u_1, v_1,$$

der anderen die Parameter

$$c_2, u_2, v_2$$

zuordnen. Dann lautet der Plancksche Ausdruck

$$E_d = R\Theta \ln \xi, \tag{3}$$

wobei ξ aus der Gleichung

$$\frac{\xi u_2 c_2 - u_1 c_1}{v_2 c_2 - \xi v_1 c_1} = \frac{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln \xi}{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1} \tag{3a}$$

---

[1]) M. Planck, Wied. Ann. 40. S. 561. 1890; vgl. dazu die Anmerkung am Schluß vorliegender Arbeit.

zu berechnen ist. Für $u_1 = u_2$; $v_1 = v_2$ geht sie in die Nernstsche Gleichung [Gleichung (1)] über.

15. *Berechnung des Diffusionspotentials nach Nernst und Planck.* Eine angenäherte Berechnung nach der einfachen Formel von Nernst wurde so ausgeführt, daß man die aus der Leitfähigkeit gemessenen Gesamtkonzentrationen C_1 und C_2 gleich den wahren Ionenkonzentrationen c_1 und c_2 (entsprechend dem Dissoziationsgrad Eins) setzte und für die Beweglichkeiten Mittelwerte der aus den Tabellen 1 oder 2 entnommenen Beweglichkeiten u_1 und u_2 bzw. v_1 und v_2 nahm.

Eine strengere Rechnung erfordert die Anwendung der Planckschen Gleichung. Die für ξ transzendente Gleich. (3a) wurde dadurch aufgelöst, daß man

$$\frac{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln \xi}{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \xi} \cdot \frac{\frac{c_2}{c_1}\xi - 1}{\frac{c_2}{c_1} - \xi} = \eta \tag{3b}$$

und

$$\frac{u_2 c_2 \xi - u_1 c_1}{v_2 c_2 - v_1 c_1 \xi} = \eta \tag{3c}$$

setzte, und den Schnittpunkt der beiden Kurven 3b und 3c aufsuchte, wenn als Abszisse ξ, als Ordinate η aufgetragen wurde.

In Tab. 3 sind die Ergebnisse der Berechnungen für NaCl nach den beiden angegebenen Formeln zusammengestellt.

Tabelle 3

	u_{Na}	v_{Cl}	nach Nernst			n. Planck
1	2	3	4	5	6	7
$c_1 = 0{,}000\ldots01$-n $c_2 = 0{,}000\ldots1$	43,5	65,5	11,65	11,65	11,65	11,65
$c_1 = 0{,}0001$ $c_2 = 0{,}001$	43,2 42,4	64,9 64,0	(11,48)	11,65 11,72	11,68	11,67
$c_1 = 0{,}001$ $c_2 = 0{,}01$	42,4 40,5	64,0 61,5	(11,16)	11,72 11,88	11,80	11,75
$c_1 = 0{,}01$ $c_2 = 0{,}1$	40,5 36,4	61,5 55,8	(10,52)	11,88 12,14	12,01	11,88

Die Berechnungen beziehen sich auf das Konzentrationsverhältnis 1:10. In Spalte 5 ist nach der einfachen Nernstschen Formel gerechnet, wobei einmal die Beweglichkeiten in der verdünnten, ein zweites Mal die in der konzentrierten eingesetzt wurden. In Spalte 6 ist der Mittelwert der Beweglichkeiten für den betreffenden Konzentrationsbereich benutzt. Spalte 7 gibt die Werte nach der Planckschen Gleichung [Gleichung (3)].

Für unendlich große Verdünnung, wo u_1 und u_2 bzw. v_1 und v_2 einander gleich werden, ergibt sich natürlich nach jeder Berechnungsart der gleiche Wert. Dann steigen die Werte langsam mit wachsender Konzentration an. Man erkennt den engen Anschluß der in Spalte 5 und 6 nach Nernst berechneten Zahlen an die von Planck, welch letztere wegen der der Ableitung zugrundeliegenden Voraussetzungen der Wirklichkeit sicher am nächsten kommen. Die berechneten Diffusionspotentiale 5, 6 und 7 sind für die verdünnteren Lösungen noch auf die Zehntelmillivolt in Übereinstimmung. Die gute Übereinstimmung kommt dadurch zustande, daß die beiden u bzw. v nur wenig voneinander verschieden sind, was aber bei allen hier untersuchten Elektrolyten bei einer Konzentrationsspanne von 1 : 10 der Fall ist.

Zum Vergleich sind in Spalte 4 die Werte nach Nernst für konstantes u und v, nämlich $u_{1,2} = u_\infty$ und $v_{1,2} = v_\infty$ berechnet, wenn man den „Leitfähigkeitsgrad“ $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ versuchsweise als Dissoziationsgrad ansieht, was nach dem in 12 Gesagten wenigstens für verdünnte Lösungen starker Elektrolyte unzulässig ist. Eine solche Berechnung ergibt den entgegengesetzten Gang mit der Konzentration, das Diffusionspotential müßte mit wachsender Konzentration sinken, während die andere Berechnung (mit variablen Beweglichkeiten und Dissoziationsgrad Eins) steigenden Werte ergibt.

Über eine experimentelle Bestätigung der letzten Annahme, wenigstens für HCl, vgl. 17.

16. Berechnet man in der in 15 angegebenen Weise das Diffusionspotential für die hier betrachteten Alkalichloride und HCl, und subtrahiert die Werte von dem Meßergebnis, so verwandeln sich die Kurven der Fig. 4 in die der Fig. 5. Die Kurven stellen also jetzt nur noch die Summe zweier Potentialdifferenzen, der gesuchten Oberflächengrenzspannungen der sich gegenüberstehenden Lösungen, dar.

Das auffallende Maximum der Alkalichloridkurven bleibt weiter bestehen. Das Maximum hat in allen drei Kurven nahe die gleiche Höhe, es verschiebt sich mit zunehmender Beweglichkeit des Kations nach kleineren Konzentrationen. Dem unterhalb der Abszisse verlaufenden Teil der NaCl-Kurve, sowie dem Abfall der LiCl-Kurve rechts des Maximums ist weniger Beachtung zu schenken, da hier die Konzentration der stärkeren Lösung schon nahe ein-normal ist und die Voraussetzungen für die Berechnung des subtrahierten Diffusionspotentials nicht mehr zutreffen. Vielleicht ist auch die von KCl über NaCl nach LiCl abnehmende Höhe des Maximums nur auf solche Weise vorgetäuscht.

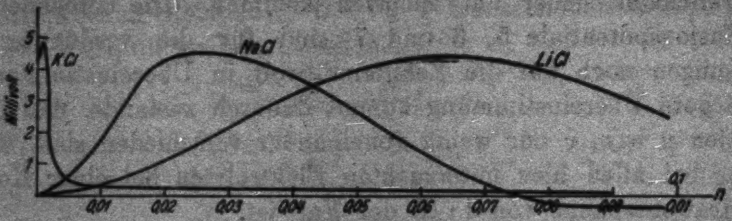


Fig. 5

17. Subtrahiert man von der experimentellen *HCl*-Kurve Fig. 4) das nach Planck (15) berechnete Diffusionspotential, so ergibt sich für jede Konzentration der Wert Null, d. h. entweder hat HCl in diesem Konzentrationsbereich überhaupt kein merkliches Oberflächenpotential, oder die beiden sich gegenüberstehenden Potentiale sind für jede Konzentration einander gleich. Letzteres ist aber nach den Ergebnissen für die Alkalichloride höchst unwahrscheinlich.

Das *Fehlen merklicher Doppelschichten bei HCl* ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei Untersuchung der Wasserfallwirkung. Schon Hr. Becker[1]) kam auf Grund der Beobachtungen von J. J. Thomson[2]) zu dem Schluß, daß „alle starken Säuren mit zunehmender Konzentration rasch abnehmende Wirkung zu besitzen scheinen". Daß so gering konzentrierte Lösungen von HCl, wie $^1/_{1000}$- oder gar $^1/_{10000}$-normal im Endzustand — auf den es hier ankommt — nur verschwindend kleine Oberflächenladungen haben, geht besonders

---

1) A. Becker, Jahrb. d. Rad. 9. S. 70. 1912.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. [5] 37. S. 341. 1894.

deutlich aus kürzlich mitgeteilten Versuchen[1]) hervor, wo nicht nur ein besonders steiler Abfall der Trägerbildung bei HCl mit wachsender Konzentration festgestellt wurde, sondern auch gezeigt werden konnte, daß schnelle Kationen mit zunehmendem Alter der Oberfläche weitgehendes Verschwinden der Doppelschicht bedingen.

Auch durch die im III. Teil folgende nähere Analyse der Alkalichloridkurven wird der Schluß nahegelegt, daß dem HCl derselbe Kurvencharakter, wie Fig. 5, zukommt, nur daß entsprechend der außerordentlich großen Beweglichkeit des H-Ions das Maximum bei noch geringerer Konzentration als bei KCl erscheint, so daß dieses nicht mehr nachweisbar wird. Die KCl-Kurve verläuft ja auch schon über einem großen Konzentrationsbereich sehr nahe der Abszissenachse, nur bei hinreichender Verdünnung der Lösung wird das Maximum erkennbar. Unter 0,0001-normal sind Messungen nicht mehr möglich, da eine definierte Konzentration sich nicht mehr verwirklichen läßt.

Wenn die Vermutung, daß in dem untersuchten Bereich die Doppelschichtpotentiale bei Salzsäure praktisch gleich Null sind, zutrifft, würde die Kurve in Fig. 4 den Verlauf des Diffusionspotentials allein darstellen. Da die beobachteten Werte genau mit den nach 15. berechneten Werten übereinstimmen, vor allem das bei Annahme konzentrationsabhängiger Beweglichkeiten und stets vollständiger Dissoziation zu erwartende Ansteigen der Kurve ebenfalls experimentell festgestellt ist, dürfte die Messung an HCl eine neue deutliche Bestätigung für die schon von Kohlrausch vermutete und von Debye und Hückel auf Übereinstimmung mit dem Coulombschen Gesetz geprüfte Vorstellung von der vollständigen Dissoziation verdünnter starker Elektrolyte sein. Denn, wie in 15. bemerkt, müßte bei Annahme konstanter Beweglichkeiten und veränderlicher Dissoziation eine Abnahme des Diffusionspotentials mit wachsender Konzentration erwartet werden, was nach den Messungen nicht eintritt.

Man hat nach unserem Ergebnis den ersten starken Abfall des Leitvermögens der Elektrolyte bei zunehmender Kon-

---

1) A. Bühl, a. a. O.

zentration nicht dem Abfall des Dissoziationsgrades[1]), sondern dem Abfall der Wanderungsgeschwindigkeiten zuzuschreiben.

III. Teil

Die Extrapolation der Einzelpotentialkurve und die Potentialdifferenz an der Oberfläche reinen Wassers

18. Die im zweiten Teil durch Subtraktion des Diffusionspotentials erhaltenen Kurven der Fig. 5 stellen noch die (algebraische) Summe zweier Potentialdifferenzen dar, derjenigen an der Sondenflüssigkeit und der an der Rieselflüssigkeit. Beide Doppelschichten wenden sich die äußere, an den Luftraum grenzende Belegung zu.

Man kann nun das bei den Alkalichloridkurven auftretende Maximum dadurch erklären, daß man annimmt, daß die Einzelpotentialdifferenzen der beiden Lösungen von einem dem reinen Wasser zukommenden größten Wert mit wachsender Konzentration (wenigstens zunächst) gegen Null abnehmen, was durch den sehr starken Abfall der Wasserfallwirkung auch unmittelbar angezeigt ist. Für äußerst verdünnte Lösungen (Konzentration nahezu Null) haben die beiden Doppelschichten folglich gleiche Spannung und die Messung der gegeneinander gerichteten Potentialgefälle ergibt Null. Bei wachsender Konzentration fällt dann für die konzentriertere Lösung die Einzelpotentialkurve zehnmal so steil wie die der anderen ab, was das Maximum der Gesamtwirkung ergeben muß. Das nahezu gleich hohe Maximum für KCl, NaCl und LiCl ist eine starke Stütze dafür, denn es muß gleich hoch sein, wenn die gedachten Einzelpotentialkurven alle von dem gleichen Anfangswert (reines Wasser) aus abfallen und nur die Steilheit des Abfalls mit wachsender Konzentration eine spezifische Eigentümlichkeit der verschiedenen Kationen ist.

19. Die soeben ausgesprochene Vermutung, daß das Maximum das Ergebnis der Subtraktion zweier mit wachsender Abszisse abfallender Kurven ist, wird durch eine quantitative

---

[1] Wir verstehen unter „Dissoziationsgrad" im vorliegenden stets den Bruchteil der dissoziierten Moleküle. In der Literatur (auch in Nernst's Theoretischer Chemie, 15. Aufl., 1926) wird in sehr störender Abwechslung auch dem Produkt dieses Dissoziationsgrades mit den Wanderungsgeschwindigkeiten der Name „Dissoziationsgrad" beigelegt.

Prüfung weitgehend bestätigt. Die experimentelle Kurve $\varphi(c)$ soll also der Beziehung

$$\varphi(c) = f(c) - f(10\,c)$$

genügen, wobei $f(c)$ die gesuchte Einzelpotentialkurve darstellt. Die Lösung der Gleichung setzt zum mindesten die Kenntnis eines analytischen Ausdrucks für $\varphi(c)$ voraus, und würde $f(c)$ nur bis auf eine additive Konstante bestimmen. Ohne diese Möglichkeit einer weiteren Analyse näher zu verfolgen (sie scheitert vor allem auch an der Tatsache, daß bei stärkeren Konzentrationen der Kurvenverlauf stark gefälscht sein muß), wenden wir uns einem graphischen Verfahren zu, dessen Genauigkeit den vorliegenden experimentellen Verhältnissen vollkommen gerecht wird.

In Fig. 6 ist die beobachtete NaCl-Kurve im vergrößerten Ordinatenmaßstab wiedergegeben, wobei die Abszisse des Maximums willkürlich gleich Eins gesetzt ist. Im Gebiet $c = 1{,}25$ bis $c = 2{,}25$ wird die Kurve mit guter Annäherung durch eine Parabel dargestellt, deren Extrapolation auf $c = 0$ die Ordinate 5,1 Millivolt ergibt. Trägt man von hier aus die extrapolierte Kurve und den rechten Abfall der ursprünglichen Kurve mit 10fach verkleinerter Abszisse, entsprechend der 10mal konzentrierteren zweiten Lösung auf, so gibt die Differenz recht gut den experimentell gefundenen Anstieg wieder.

Trägt man nun die beobachtete KCl-Kurve in solchem Maßstab auf, daß ihr Maximum wieder bei $c = 1$ liegt, außerdem das Stück rechts des Maximums noch einmal mit 10fach verkürzter Abszisse und addiert die beiden Ordinaten, so erhält man die Extrapolation für KCl, sie gibt für $c = 0$ 5,4 Millivolt, also eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem aus der NaCl-Kurve gefundenen Wert.

Da bei NaCl das Maximum bei etwa 0,2-normal für die konzentriertere Lösung liegt, wird man bezweifeln müssen, ob hier noch vollständige Dissoziation vorhanden ist, was zum mindesten die sichere Berechnung des Diffusionspotentials in Frage stellt, und natürlich auch in der Oberflächendoppelschicht irgendwie sich auswirken kann. Die KCl-Kurve ist deshalb vertrauenerweckender, obwohl allerdings das Maximum hier bei ganz geringen Konzentrationen (0,002-n. gegen 0,0002-n.)

liegt und wieder weniger sicher zu messen war. Doch zeigen die selbst für LiCl nahe gleich hohen Maximalordinaten (bei LiCl 0,6 gegen 0,06-n.), daß diese etwa vorhandenen störenden Einflüsse nur gering sein können. Der verschieden steile Abfall der extrapolierten Kurven ist jedoch vielleicht auf solche mangelhafte Dissoziation zurückzuführen.[1])

20. Es ist wohl kein Zweifel, daß die Extrapolation der drei Alkalichloridkurven in der gezeigten Weise statthaft ist und zu einem gemeinsamen Ordinatenwert für $C = 0$ hinweist,

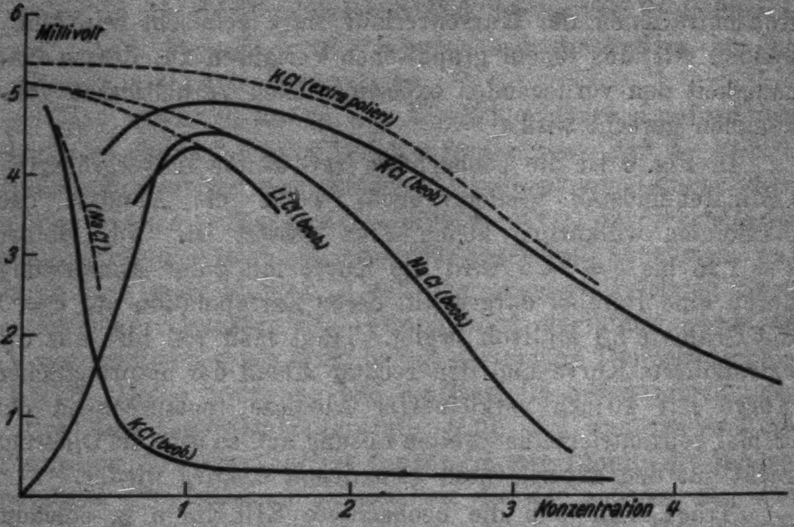


Fig. 6

der hier im Mittel zu 5,2 Millivolt gefunden wurde. Der Wert ist jedoch nur bis auf eine noch unbekannte additive Konstante bestimmt, die bei der experimentell aufgenommenen Differenz herausfällt. Mit anderen Worten, die extrapolierten Kurven geben nur an, daß die Potentialdifferenz in der Doppelschicht um etwa fünf Millivolt sinkt, wenn die Konzentration bis zu den hier untersuchten Grenzen vergrößert wird. Die absolute Potentialdifferenz ist damit noch nicht bestimmt.

---

1) Es ist bemerkenswert, daß auch die Messungen an LiCl, soweit man bei dem kurzen Kurvenstück von einer Extrapolation sprechen kann, zu demselben Anfangswert führen (Fig. 6), obwohl hier recht hohe Konzentrationen vorliegen.

Um sie wenigstens angenähert zu finden, müssen andere Erfahrungen zu Hilfe genommen werden, die uns aus Untersuchungen über die Trägerbildung bei der Wasserfallwirkung zu Gebote stehen. In einer besonders zu diesem Zweck unternommenen Arbeit[1]) wurde die Abnahme der Ausbeute an negativen Trägern mit wachsender Konzentration besonders eingehend untersucht, und gefunden, daß sie für *alle* untersuchten Lösungen stark sinkt. Wir fassen diese Ergebnisse für den vorliegenden Zweck in folgenden

Hilfssatz 1: Bei 0,1-normalen Lösungen aller hier untersuchten Stoffe ist die negative Trägermenge bei allen untersuchten Zerreißgeschwindigkeiten auf etwa $^1/_{10}$ der Menge der an reinem Wasser erzeugten Träger gesunken. Im statischen Gleichgewichtszustand, der hier bei der Tropfsonde nahezu erreicht ist, wird sie eher noch kleiner sein.

Außerdem wird mit guter Annäherung gelten der

Hilfssatz 2: Die Potentialdifferenz in der Doppelschicht in nicht allzu verdünnten Lösungen ist in erster Annäherung der Ausbeute an negativen Trägern proportional.

Die Beschränkung auf die alleinige Betrachtung der negativen Träger erscheint gerechtfertigt, weil die Ausbeute an negativen Trägern in erster Linie über die hier zu untersuchende äußerste Schicht Auskunft gibt. Die positiven Träger, die der zweiten Schicht entstammen[2]), sind stets in ihrer gefundenen Menge besonders von den Abreißbedingungen abhängig.[3]) Im übrigen fällt ihre Menge nahezu geradeso ab, wie die der negativen (vgl. Fig. 5 in der genannten Arbeit[1]), so daß also das Endergebnis kaum verändert würde.

Der Satz 2 trifft offenbar aber nicht für die ganz verdünnten Lösungen zu, wie Fig. 4 der genannten Arbeit[1]) und die hier beschriebenen Potentialmessungen zeigen: Die Trägerbildung fällt für 0,001 normal-NaCl schon auf die Hälfte ab, die Potentialdifferenz noch nicht. Der Unterschied im Kurvencharakter (dort steiler Abfall, hier Inflexion) deutet vielleicht darauf hin, daß die ersten Ionen zwar die Doppelschicht stark

---

1) A. Bühl, Ann. d. Phys. 83. S. 1207. 1927.

2) P. Lenard, Probl. kompl. Mol. 1914; Ann. d. Phys. 47. S. 475. 1915.

3) Vgl. W. Busse, Ann. d. Phys. 76. 493. 1925.

neutralisieren (Wasserfalleffekt), aber irgendwie in noch nicht näher bekannter Weise die Dicke der Doppelschicht vergrößern, so daß das elektrische Moment zunächst nicht stark beeinflußt wird. Bei weiterer Steigerung der Konzentration ist aber nicht mehr daran zu zweifeln, daß dann der weitgehenden Neutralisation auch eine ebensolche Spannungsabnahme entsprechen muß.

21. Schreibt man den Inhalt des ersten Hilfssatzes in der Form

$$A_{0,1} = \frac{1}{n} A_0, \quad n > 10, \tag{4}$$

worin A_0 die Trägerausbeute bei reinem Wasser, $A_{0,1}$ diejenige bei der Konzentration 0,1-normal sein soll, so folgt aus dem zweiten Hilfssatz

$$E_{0,1} = \frac{1}{n} E_0, \tag{5}$$

wenn E_0 und $E_{0,1}$ die entsprechenden wirklichen Potentialdifferenzen in den Doppelschichten bedeuten.

Andererseits soll sein

$$\left\{ \begin{aligned} E_0 &= e_0 + \varepsilon \\ E_{0,1} &= e_{0,1} + \varepsilon, \end{aligned} \right. \tag{6}$$

worin e_0 und $e_{0,1}$ die aus den experimentellen Ergebnissen extrapolierten Werte und ε die zu bestimmende additive Konstante darstellt. Aus Gleichung (5) und (6) ergibt sich

$$\varepsilon = \frac{e_0 - n e_{0,1}}{n - 1}. \tag{7}$$

Da $e_{0,1}$ aber nahezu Null ist (vgl. Fig. 5), folgt für $n > 10$

$$\varepsilon < \frac{e_0}{9}.$$

Der extrapolierte Wert e_0 ist gleich 5,2 Millivolt, folglich

$$|\varepsilon| < 0{,}6 \text{ Millivolt.}$$

Dann ergibt sich die wirkliche Potentialdifferenz in der Doppelschicht an reinem Wasser, wenn man noch eine kleine Unsicherheit in der Extrapolation zuläßt, zu

$$\underline{E_0 = 5{,}5 \pm 0.5 \text{ Millivolt.}}$$

Der so für reines Wasser gefundene Wert dürfte innerhalb der angegebenen Grenzen zuverlässig sein.

Es ist damit auf einem vollkommen neuen Wege eine Einzelpotentialbestimmung gelungen. Das Wesentliche dieses Weges besteht darin, daß man die Konzentration zweier Lösungen gleichzeitig so variiert, daß das gegenseitige Konzentrationsverhältnis konstant bleibt. Aus einem sich dann ergebenden, wie es scheint, recht sicheren Extrapolationsverfahren erhält man die Potentialdifferenz bis auf eine additive Konstante, die durch Heranziehung von Erfahrungen bei der Wasserfallwirkung an diesen Lösungen als klein erkannt wird, so daß die wirkliche Potentialdifferenz in der Oberflächendoppelschicht an reinem Wasser bestimmbar wird.

Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Die Fehlerquellen der zuerst von Bichat und Blondlot angegebenen Tropfsondenmethode zur Messung der Potentialdifferenzen an der Oberfläche von Flüssigkeiten werden einzeln untersucht und die Methode schließlich für Präzisionsmessungen durchgebildet. Dies gelang bei den hier untersuchten wäßrigen Lösungen von KCl, NaCl, LiCl und HCl durch Beschränkung auf geringe Konzentrationen, durch Anwendung von besonderen, nach einem Trockenverfahren hergestellten Kalomelelektroden (6), die als Elektrolyt (mit Ausnahme der HCl-Versuche) das jeweilige Kationchlorid enthielten, durch Berücksichtigung der Strömungspotentiale (7) und Vermeidung von Wasserfallwirkung.

2. Die Konzentrationen werden von 0,0001-normal bis 0,1-, ausnahmsweise bis 1,0-normal variiert, wobei das Konzentrationsverhältnis der beiden miteinander verglichenen Lösungen stets 1:10 bleibt. Man erhält so eigentümliche Gesetzmäßigkeiten für die Abhängigkeit der Potentialdifferenzen von der Konzentration bei den einzelnen Elektrolyten: Bei den Alkalichloriden tritt ein Maximum auf, daß sich mit zunehmender Kationenbeweglichkeit nach kleineren Konzentrationen verschiebt (10).

3. Zur Berechnung des unerwünschten, durch die Versuchsanordnung bedingten Diffusionspotentials wird die Anwendung der Nernstschen Formel einer Kritik unterzogen (12). Unter Annahme konzentrationsabhängiger Ionenbeweglichkeiten und der vollständigen Dissoziation wird sie unbrauchbar und muß

auch bei einfachen Konzentrationsketten durch die Plancksche Gleichung ersetzt werden[1]), doch gibt die Nernstsche Gleichung bei Verwendung mittlerer Ionenbeweglichkeiten bei der Rechnung gute Näherungswerte (14, 15).

4. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse bei HCl mit dem berechneten Diffusionspotential stellt, wie es scheint, *einen besonderen Nachweis* dafür dar, *daß die verdünnten Lösungen starker Elektrolyte vollständig dissoziiert sind und nur die Ionenbeweglichkeit sich mit der Konzentration ändert* (s. besonders 17).

5. Die Maxima bei den Alkalichloriden werden als Differenz zweier mit steigender Konzentration abnehmender Einzelpotentiale gedeutet (18) und dies näher quantitativ verfolgt. Es ergibt sich die Möglichkeit einer Extrapolation auf reines Wasser, die dann unter Heranziehung der Ergebnisse bei der Wasserfallwirkung solcher Lösungen zu einer Bestimmung der wirklichen Potentialdifferenz an der Oberfläche von reinem Wasser benutzt wird (19, 20, 21). Letztere beträgt nach den hier ausgeführten Messungen 5,5 ± 0,5 Millivolt, wobei die äußerste, der Luft zugewandte Wasserschicht negativ geladen ist. Dieser Richtungssinn ist derselbe, welcher schon lange durch die Wasserfallwirkung angezeigt war, doch war die Kenntnis der Größe der Potentialdifferenz bisher verschlossen geblieben.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und fördernde Ratschläge im Verlauf derselben möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Lenard meinen herzlichsten Dank sagen.

---

[1]) Eine strenge Lösung der vorliegenden Aufgabe stellt auch die Plancksche Rechnung noch nicht dar, da in der Übergangsschicht jetzt alle möglichen Beweglichkeiten zwischen u_1 und u_2, bzw. v_1 und v_2 auftreten, doch dürfte der Einfluß nur klein sein.

(Eingegangen 3. August 1927)

3. *Röntgenuntersuchungen über die Struktur der Polymerisationsprodukte des Formaldehyds;*

von Josef Hengstenberg

(Hierzu Tafel II bis IV)

Inhalt: Einleitung. — 1. Resultate der chemischen Untersuchung. — 2. Die Methode der Röntgenuntersuchung. — 3. Die Röntgenapparatur. — 4. Kristallisationsversuche, Habitus und Größe der Kristalle. — 5. Die Debyediagramme der verschiedenen Modifikationen. — 6. Die Untersuchung der löslichen Diacetate. — 7. Die Untersuchung der löslichen Methyläther. — 8. Untersuchung über Mischkristallibildung. — 9. Der Elementarkörper der Hochpolymeren. — Zusammenfassung und Schluß.

Einleitung

Die röntgenometrischen Untersuchungen der Zellulose durch Scherrer und durch Herzog und Jancke[1]), die Auswertung der erhaltenen Diagramme durch Polanyi[2]) eröffneten der Röntgenanalyse ein neues und interessantes Gebiet: die „hochmolekularen Stoffe“ der organischen Chemie.

Die bei Naturstoffen vielfach vorhandene Faserstruktur (d. h. die Erscheinung, daß sich die Kristallite eines gewachsenen Gefüges mit einer kristallographischen Richtung der Wachstumsrichtung parallel legen, ermöglicht die genaue Bestimmung der Identitätsperiode des Gitters in dieser Richtung durch das Ausmessen der auftretenden „Schichtlinien“. Diese Periode ergab sich bei der Zellulose aus den bisherigen Aufnahmen zu 10,22 Å. Das Fehlen größerer Perioden wurde später mit der zu ihrer Auffindung besonders geeigneten extrem weichen Kalium-K-Strahlung sichergestellt. Die Festlegung der andern auf der Faserrichtung senkrechten Dimensionen des Elementarkörpers ist nur auf Grund bestimmter Voraussetzungen über das unbekannte Kristallsystem und das kristallographische Achsenverhältnis durchzuführen. Bei Annahme einer rhombischen Symmetrie berechnete Polanyi ein Elementarvolumen von etwa 690 Å^3. Analoge Untersuchungen führte Brill[1]) beim Seidenfibroin, Hauser und Mark[2]) beim Kautschuk durch. Die jeweils gefundenen Elementarvolumina sind 680 Å^3 und 530 Å^3. Trotz der Unkenntnis der genauen Form des Elementarkörpers, durch dessen translatorische Verschiebung man sich den ganzen Kristall aufgebaut denken kann, läßt sich über sein Volumen bei den bis jetzt untersuchten Stoffen bestimmt die Aussage machen; es ist der Größenordnung nach klein.

---

[1]) P. Scherrer, R. Zsigmondy, Kolloidchemie. 3. Aufl. S. 408; R. O. Herzog u. W. Janke, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 53. S. 2162. 1921.

[2]) M. Polanyi, Naturw. S. 188. 1921.

Dieses Ergebnis war insofern überraschend, als man annehmen konnte, daß das vermutete große Molekül der hochmolekularen Substanzen sich bei der Röntgenuntersuchung im Kristall genau so finden lassen müßte, wie bei der großen Anzahl der molekülgitterbildenden organischen Substanzen, wie u. a. Hexamethylentetramin, Naphthalin, Harnstoff usw. Die physikalische Bestätigung der großen Moleküle schien um so notwendiger, als bei allen hochmolekularen Stoffen die üblichen physikalischen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung, die osmotische und die mit Hilfe der Dampfdichte wegen der charakteristischen Eigenschaften der Unlöslichkeit oder Unverdampfbarkeit versagen. Die bei kolloiden Lösungen versuchten Molekulargewichtsbestimmungen erfassen nur die Größe der Kolloidteilchen.

Eine Deutung der experimentellen Befunde wurde u. a. von Mark[3]) gegeben. Das Elementarvolumen enthält bei den meisten organischen Substanzen eine kleine Anzahl von dynamisch abgeschlossenen Atomgruppen, die mit dem in Dampf und Lösung bekannten Molekül identisch sind. Ein naheliegender Schluß wäre, daß die Kleinheit des EK. der „hochmolekularen“ Stoffe auf das Vorhandensein kleiner Moleküle hinweist. Dies ist aus physikalisch-chemischen Gründen auszuschließen.[4]) Man muß also annehmen, daß im Gitter der Hochmolekularen solche dynamisch abgeschlossenen Gruppen nicht vorhanden sind, und daß die

---

[1]) R. Brill, Ann. d. Chem. **434**. S. 204. 1923.

[2]) E. A. Hauser u. H. Mark. Kolloidchem. Beih. **22**. S. 63. 1926.

[3]) H. Mark, Berichte **59**. S. 2982. 1926.

[4]) Vgl. dagegen Arbeiten über Cellulose von K. Hess, z. B. Lieb. Ann. **448**. S. 99. 1926.

Kräfte zwischen den Atomen einer Gruppe im EK. von der gleichen Größenordnung sind, wie jene, die die Atome an solche einer beliebigen Nachbargruppe binden. Der Unterschied zwischen Valenzkräften und Gitterkräften entfällt wie z. B. beim Gitter des Diamants. Genau wie dort läßt sich der Kristall bzw. Kristallit als *ein* großes Molekül auffassen. Diese Auffassung ist jedoch für den Strukturchemiker ohne Belang, denn mit der Charakterisierung der Individualgruppe [Bergmann[1])] sind die chemischen Aussagen über diese Stoffe erschöpft.

Zu anderen Anschauungen über den letzten Punkt kommen Staudinger[2]) und seine Mitarbeiter. An der alten Auffassung der großen Moleküle wird festgehalten. Man nimmt an, daß die Naturstoffe aus einem monomeren Grundkörper durch Polymerisation entstehen. Die Polymerisation geschieht durch Betätigung der „Hauptvalenzen", die physikalisch dadurch definiert sind, daß die ihnen entsprechenden Kräfte größer sind als diejenigen, die den Kristall aus den Molekülen aufbauen. Die Molekülgröße braucht mit der Teilchen- bzw. Kristallitgröße nicht identisch zu sein, sie hängt davon ab, wann eine Endgruppe (Acetylgruppe z. B.) den weiteren Anbau von Grundkörpern unterbricht. Die später besprochene Art der Synthese bringt es mit sich, daß sich die Moleküle verschieden lang ausbilden. Man erhält keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemische, bei denen die Trennung in einheitliche Komponenten an der Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften scheitert.

Ausgehend von dem Gedanken, daß die Erforschung des unbekannten Grundkörpers und des unbekannten Polymerisationsvorgangs bei den kompliziert gebauten Naturstoffen eine unmögliche Aufgabe sei, wurden die gefaßten Vorstellungen von Johner und Signer an dem einfachen Modell des polymeren Formaldehyds geprüft und soweit das mit den Mitteln der Chemie möglich ist, bestätigt.

1. Resultate der chemischen Untersuchung

Trotz der bereits erfolgten Veröffentlichung der Arbeiten von Johner und Signer[3]) ist es des Zusammenhangs wegen notwendig, auf ihre Resultate kurz einzugehen.

---

[1]) M. Bergmann, Berichte 59. S. 2973. 1926.

[2]) H. Staudinger, Berichte 59. S. 3019. 1926.

[3]) H. Johner, Diss. Zürich 1927; R. Signer, Diss. Zürich 1927.

Je nach dem Gang der Darstellung erhält man aus dem monomeren Formaldehyd CH_2O vier verschiedene Polymerisationsprodukte, die z. T. schon von Auerbach und Barschall angegeben und charakterisiert worden sind.

Das α-Polyoxymethylen entsteht, wenn zu Formaldehydlösung in einem bestimmten Verhältnis konzentrierte Schwefelsäure gegeben wird. Im Sinne der vorhin skizzierten Staudingerschen Anschauungen ist es ein Hydrat mit der Formel:

$$H-O-CH_2-(O-CH_2-)_x O-CH_2-OH.$$

Der aus der Analyse berechnete Polymerisationsgrad x ist etwa 60.

Gibt man zu Formaldehydlösung viel Schwefelsäure, so entsteht das β-Polyoxymethylen:

$$HSO_3-O-CH_2-(O-CH_2-)_x O-CH_2-O-HSO_3.$$

Es ist ein Schwefelsäureester.

Außerdem ist bekannt ein γ-Polyoxymethylen:

$$CH_3-O-CH_2-O-(CH_2-O-)_x CH_2-OCH_3.$$

Es wird, wie die Formel besagt, als Polyoxymethylendimethyläther aufgefaßt.

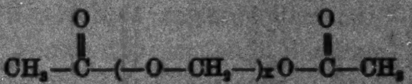
Weiter existiert ein δ-Polyoxymethylen, das durch Behandlung von γ mit kochendem Wasser entsteht und in dem, wie Signer nachwies, die C—O-Bindung im Molekül teilweise durch C—C-Bindung ersetzt ist.

Endlich gelang es, Alkalipolyoxymethylene herzustellen, indem man aus Formaldehydlösung durch alkalisch reagierende Substanzen (Natriumkarbonat, Lithiumcarbonat, Kaliumkarbonat usw.) Polyoxymethylene ausfällte, die auch bei sorgfältigstem Auswaschen noch Reste der Fällsubstanz enthielten. Die berechneten Polymerisationsgrade liegen bei diesen Salzen des Polyoxymethylens zwischen 1000 und 2000.

Sämtliche Modifikationen sind beliebig oft mit den gleichen Eigenschaften herzustellen. Die den angenommenen Endgruppen charakteristischen Eigenschaften, die gefunden wurden, sind im Einklang mit denen, die sie in bekannten Verbindungen haben.

Eine exaktere Aufklärung der Konstitution erfolgte erst mit dem Studium von Verbindungen mittleren Polymerisationsgrades. In diesen Untersuchungen war es möglich, durch Molekulargewichtsbestimmungen das Vorhandensein von Molekülen in der Lösung nachzuweisen. Diese Substanzen schmelzen in einem kleinen Temperaturintervall, ein Beweis für das Vorliegen verhältnismäßig reiner einheitlicher Stoffe, was auch durch die Röntgenuntersuchung in jeder Weise bestätigt wurde.

Zuerst hat **Lüthy**[1]) durch Erhitzen von Polyoxymethylenen mit Essigsäureanhydrid Oxymethylendiacetate hergestellt:



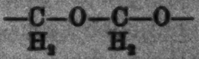
$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(-O-CH_2-)_x O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

Bei dieser Behandlung entsteht ein Gemisch von löslichen Diacetaten von ungefähr 1—20 CH_2O-Gruppen und von unlöslichen Produkten mit größerem Formaldehydgehalt.

Die flüssigen Produkte von 1—7 CH_2O-Gruppen wurden von **Lüthy** analysiert. Ihr osmotisch bestimmtes Molekulargewicht stimmte mit der gefundenen Zusammensetzung überein.

Die festen Diacetate (8—22 CH_2O) wurden von **Signer** durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Dieses allein in Frage kommende Verfahren der Reindarstellung ist bei den geringen Löslichkeitsunterschieden, vor allem der höheren Diacetate nicht geeignet, *absolut* einheitliche reine Produkte zu erhalten. Gewöhnlich liegen wohl Gemische mit dem nächstliegenden formaldehydreicheren oder formaldehydärmeren Diacetat vor, ein Umstand, der sich bei der Auswertung der Röntgenbilder genauigkeitsstörend bemerkbar macht. Die Schmelzpunkte sind infolgedessen etwas unscharf.

Zu erwähnen bleibt, daß bei kurzem Erhitzen die Diacetate von 15—20 CH_2O-Gruppen der Menge nach überwiegen, bei längerer Dauer der Erhitzung dagegen die flüssigen (1—7 CH_2O) vorherrschen. Dies wird ohne weiteres verständlich, wenn man sich vorstellt, daß im ersten Fall die langen Molekülketten



$$-\underset{H_2}{C}-O-\underset{H_2}{C}-O-$$

nur an einzelnen Stellen gesprengt werden und diese Bruchstücke erst bei längerer Dauer des Versuchs in kleinere Gruppen zerfallen.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die erhaltenen Resultate:

---

[1]) M. **Lüthy**, Dissert. Zürich 1923.

F.P. °	CH_2O %	$(CH_3CO)_2O$ %	x	Molekulargewicht	
				ber.	gef.
32—34	69,5	30,0	8	342	350
52—53,5	73,9	25,9	10	402	390
73—75	77,8	22,0	12	462	445
84—86	80,3	19,3	14	522	500
90,5—92	81,2	18,1	15	552	550
93—95	82,4	17,2	16	582	580
98—99,5	83,0	16,9	17	612	590
107—109	84,3	14,9	19	672	665

Die unlöslichen Diacetate erwiesen sich bei der Röntgenuntersuchung als besonders interessant. Die Abwesenheit des zu ihrer Darstellung verwendeten Ausgangsmaterials konnte einwandfrei nachgewiesen werden. Dieses, das Polyoxymethylenhydrat, entpolymerisiert sich in siedendem Wasser. Nach verschieden langem Auskochen mit Wasser wurde bei den Diacetaten die unveränderte Zusammensetzung gefunden und zwar

92,7 Proz. Formaldehyd,
7 „ Essigsäureanhydrid.

Der daraus berechnete Polymerisationsgrad von $x = 45$ ist als Mittelwert aufzufassen. Das große Schmelzintervall (150° bis 170°) deutet an, daß alle x von 20 bis vielleicht 70 zu erwarten sind. Dieses Diacetatgemisch zeigt ähnliche Eigenschaften wie die unlöslichen und unschmelzbaren Polyoxymethylene. Es ist das Bindeglied zwischen den Produkten mittleren und denen hohen Polymerisationsgrades.

Die löslichen *Oxymethylendimethyläther*

$$CH_3O—(—CH_2—O)_x—CH_3$$

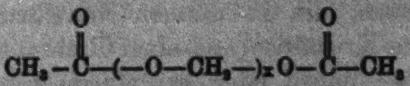
erhielt H. Johner durch Behandlung des Polyoxymethylens mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Ihre Trennung scheint bedeutend schwieriger, da die Produkte, wie man aus den Röntgenuntersuchungen schließen kann, meistens aus Gemischen von mehreren Dimethyläthern wenig verschiedener Zusammensetzung bestehen. Die Schwierigkeit einer exakten Analyse des Methylalkohols neben dem Formaldehyd bedingt eine geringere Zuverlässigkeit der für die Polymerisationsgrade gefundenen Zahlen.

Auf Grund der erhaltenen Resultate sind folgende Schlüsse berechtigt.

Die untersuchten Diacetate und die Methyläther bilden Moleküle, in denen die CH_2O-Gruppen in der angegebenen Weise durch Hauptvalenzen miteinander und mit den Endgruppen verknüpft sind. Der Gang der Darstellung, dann die Ähnlichkeit des unlöslichen Diacetatgemisches mit den Hochpolymeren legt die Vermutung nahe, daß auch in diesen dieselbe Anordnung der CH_2O anzunehmen ist. Eine weitere Stütze für diese Konstitution ist eine Bestimmung der Molekularrefraktion eines 8-CH_2O-Diacetates in der Schmelze durch Signer.

Gefunden wurde bei der Temperatur 36° (Dichte = 1,215) eine Molekularrefraktion von 72,64.

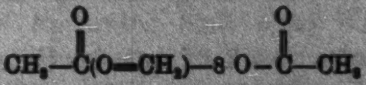
Die unter der Annahme der Konstitutionsformel



$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(-O-CH_2-)_x O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

berechnete Molekularrefraktion = 72,43.

Die beim Vorhandensein von Doppelbindungen, also bei



$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}(O=CH_2)-8\ O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

zu erwartende Molekularrefraktion = 76,97.

2. Die Methode der Röntgenuntersuchung

Das Endziel jeder Röntgenuntersuchung bildet die Feststellung der Atomlagen. Dazu ist Voraussetzung das Vorhandensein goniometrisch vermeßbarer Kristalle, die es gestatten, aus der Messung der Flächenwinkel das makroskopische Achsenverhältnis zu bestimmen und daraus zusammen mit anderen physikalischen Daten die Kristallklasse festzulegen. Untersuchungen der Lage und Intensität der Interferenzen ermöglichen es dann, dem Chemiker das anzugeben, was er wünscht, z.B. die Existenz von Molekülen im Kristall und in einfachen Fällen die rämliche Anordnung der Atome im Molekül.

Bei der Untersuchung der Naturstoffe mit Röntgenstrahlen war bisher beides noch nicht zu erreichen. Es gelang nicht, Einkristalle zu erhalten, und selbst die genaue Vermessung *einer* Identitätsperiode genügt nicht, um so exakte und weitgehende Aussagen zu treffen. Noch schlechter werden die Aussichten, wenn man nur Pulverdiagramme enthält, die mit

Erfolg auszuwerten, bei niedrig symmetrischen Kristallsystemen oder großen Elementarkörpern ein zweckloses Beginnen ist. Es wurde darum in diesem Falle versucht, durch Pressen eine statistische Ordnung der kleinen Kristallite zu erzielen. Dies gelang vor allem bei gewissen Diacetaten und Dimethyläthern recht gut. Wie beim Walzen oder Ziehen von Metallen stellt sich auch hier eine physikalisch ausgezeichnete Richtung, die gleichzeitig mit einer kristallographischen, niedrig indizierten zusammenfällt, senkrecht bzw. parallel zur Druckrichtung. Auf den Aufnahmen solcher Kristallaggregate ist es möglich, die Interferenzen verschieden hoher Ordnung einander eindeutig zuzuordnen, die Flächen einer Zone und mitunter sogar Schichtlinien zu vermessen. Eine idealere Regelung erhält man bei den Dimethyläthern, die in dünnen Häutchen kristallisieren, und in denen die Kristallite mit einer Richtung der Häutchennormalen parallel liegen oder bei einem γ-Polyoxymethylen, das in faserigen Aggregaten auftritt. In diesen Fällen erhält man manchmal dem Faserdiagramm der Zellulose ähnliche Aufnahmen.

Außerdem stellte sich im Laufe der Untersuchung heraus, daß zwischen den Produkten mit mittlerem Polymerisationsgrad und den Hochpolymeren enge gitterbauliche Beziehungen bestehen, die es erlauben, die für den einen Teil festgestellten Ergebnisse auf den anderen zu übertragen. Bei der großen Anzahl der untersuchten Verbindungen ist es mit genügender Sicherheit möglich, mit solch einer vergleichenden Methode Aussagen zu gewinnen, die für den Chemiker von Bedeutung sind.

Geht hierbei auch die bei vielen Strukturbestimmungen erstrebte und erreichte Unabhängigkeit der Röntgenuntersuchung teilweise verloren, so wird diese Arbeitsweise sicher gerechtfertigt durch eine große Zahl mehr qualitativer, aber für die Kenntnis der Kristallographie der Hochpolymeren interessanter Befunde.

3. Die Röntgenapparatur

Es sei gestattet, mit wenigen Worten auf die benutzte Apparatur einzugehen, die ihrer Einfachheit wegen eine kurze Erwähnung verdient.

Die Metallröntgenröhre (im Institut gebaut) mit zwei leicht auswechselbaren Schliffen für Antikathode (Kupferrohr im

Glasschliff) und Glühkathode (Metallschliff) sitzt mit einem kurzen (7 cm) Glasrohr von 25 mm Weite auf dem kleinsten Modell der Gaede-Diffusionspumpe. Als Vorpumpe diente die neue Gaedesche Ölpumpe. Das Ausfrieren der Quecksilberdämpfe erwies sich als nicht notwendig. Bei absolut dichter Röhre hatte der Glühfaden eine Lebensdauer von maximal 70 Stunden. Die Kühlung der auf Hochspannung befindlichen Antikathode ist infolge der lokalen Verhältnisse (Leitfähigkeit des Freiburger Leitungswassers etwa $3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Siemens}}{\text{cm}}$) ohne wesentlichen Energieverlust durch eine lange Glasleitung von der Wasserleitung aus möglich. Als Hochspannung diente die nicht gleichgerichtete Sekundärwechselspannung eines mit 50-periodischem Wechselstrom als Transformator betriebenen Funkeninduktors. Trotz dieser wenig idealen Betriebsverhältnisse sind die Belichtungszeiten durchaus befriedigend. Bei Stromstärken von 30—40 mA. und 30—35 KV genügen für Pulveraufnahmen mit Kupfer-K-Strahlung 1 bis 2 Stunden. Die Apparatur läuft ohne Wartung zuverlässig mehrere Stunden, wenn etwa 10 Minuten nach Inbetriebnahme Spannung und Stromstärke eingestellt werden. Eine obere Grenze für die Belastung bildet die Antikathode, in die der durch einen konischen Aufsatz auf die Kathode punktförmig gemachte Brennfleck trotz stärkster Kühlung bei Belastungen von 40 mA. und 35 KV. stark einbrennt, was bei Antikathodenmaterial mit schlechter Wärmeleitung wie Eisen eine derartige Energie unmöglich macht. Die Punktförmigkeit des Brennflecks scheint für die günstige Ausnützung der Energie von größter Wichtigkeit. Die Verwendung des „streifenden Austritts“ bei einem strichförmigen Brennfleck erforderte bei gleicher Belastung des Rohres ungefähr 3—4mal solange Belichtungszeiten. Die Antikathode stand in einem Winkel von 5—10° zur Austrittsrichtung der Röntgenstrahlen. Man kann sich denken, daß für die entnommene charakteristische Strahlung es nur auf die Flächenhelligkeit ankommt, und bei Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes die „leuchtende Fläche“, der Brennfleck, unter verschiedenen Winkeln betrachtet, die gleiche Helligkeit besitzt.

Das Spektrum der Röhre wurde von Zeit zu Zeit mit einem kleinen Spektrographen aufgenommen. Der alte Nachteil der Glühkathodenröhren, das schwache Auftreten der Wolframlinien als Trabanten der lange belichteten Kupfer-K_α- und K_β-Linien ließ sich durch Nickelfilter entsprechender Dicke (10—12 μ), die auch direkt als Röhrenfenster benutzt werden, vermeiden, ebenso wie auch Aufnahmen einmal mit und einmal ohne Nickelfilter, das die K_β-Linie stark absorbiert, durch grobe Intensitätsbetrachtungen erkennen ließen, ob ein bestimmter Reflex von der K_β-Linie oder von einer andern Netzebene herrührte. Wie sich aus Spektralaufnahmen ergab, war auch die K_α- und die K_β-Linie des Eisens auf einigen Aufnahmen vorhanden. Die Kamera besitzt ein System von 2 Spalten im Abstand von 60 mm, von je 2 mm Höhe und 0,2 mm Breite. Diese Blendenform bedingt die auf den Bildern sichtbare Verbreiterung der Reflexionskreise in der Polgegend. Der bei der Auswertung zugrunde gelegte Radius ist bei der ersten Aufnahmeserie = 38,1 mm; bei den späteren Aufnahmen wurde ein 0,2 mm dicker Papierumschlag zwischen Film und Kamerawand weggelassen, d. h. das entsprechende $r = 38{,}3$ mm.

4. Kristallisationsversuche; Habitus und Größe der Kristalle

Bei mehreren besonders gut gereinigten Diacetaten und Dimethyläthern, so dem 9-CH_2O-Diacetat und den 6- und 12-CH_2O-Dimethyläthern wurden eine Reihe von Versuchen unternommen, die für die Sicherheit der Röntgenuntersuchung so wichtigen Einkristalle zu erhalten. Leider waren weder die von Signer aus den verschiedensten Lösungsmitteln durch langsames Verdunstenlassen noch die von mir durch langsame Abkühlung gewonnenen Kristalle wirklich einheitlich. Bei den Diacetaten war nicht einmal mikroskopisch etwas über den Habitus der Kristallite festzustellen. Eine ausgezeichnete Richtung war auch bei Kristallaggregaten, die von einer Glaswand losgelöst waren, nur mit Röntgenstrahlen aufzufinden. Die Dimethyläther kristalliseren bedeutend besser. Es bilden sich bei den Kristallisationsversuchen an den Wänden des Gefäßes, sowie beim schnellen Verdunsten des Lösungsmittels auf einer Glasunterlage, wie schon erwähnt, dünne Häutchen. Ebenfalls nicht optisch, aber aus den Röntgenaufnahmen läßt sich erkennen, daß die Kriställchen mit einer Richtung etwa mit einer Streuung von 5—10° der Normalen des Häutchens parallel liegen, während in den dazu senkrechten Richtungen keine Ordnung vorhanden ist. Der Habitus ist ausgesprochen blättchenförmig. Die Kristallisationsfähigkeit und die Kristallitgröße nimmt ab, wenn die Zahl der CH_2O-Gruppen im Molekül zunimmt. Die folgende Tabelle gibt die Korngröße der Diacetate mit steigendem Polymerisationsgrad bei ungefähr gleichen Kristallisationsbedingungen. Die zweite Spalte gibt die Messungen von Signer, die dritte die meinigen mit teilweise anderen Präparaten. Gemessen wurden in beiden Fällen die durchschnittliche Größe von Teilchen, die im Polarisationsmikroskop unter gekreuzten Nicols einheitlich aufhellen, mit Okularmikrometer.

CH_2O	Kristallitgröße in μ	
8	70	—
9	—	50
10	25	25
12	15	12
14	5	15
17	1	3
19	0,5	etwa 1
20—70	etwa 0,5	etwa 0,5

Die Korngröße der Dimethyläther scheint viel stärker von den Kristallisationsbedingungen abzuhängen. Gefunden wurde beim 6-CH_2O-Dimethyläther etwa 30 μ, beim 12-CH_2O-Dimethyläther etwa 4 μ. Die größten einheitlichen Blättchen, — alle ohne erkennbare kristallographische Begrenzung — waren 100 bis 150 μ in ihrer maximalen Ausdehnung. Für den negativen Ausfall der Kristallisationsversuche sind wohl auch prinzipielle Gründe verantwortlich zu machen. Bei einer gewissen Molekülgröße ist es unmöglich, mit den zur Verfügung stehenden Mitteln die Häufungsgeschwindigkeit der Moleküle gegenüber der Ordnungsgeschwindigkeit, die für die Größe der Kristalle maßgebend ist, genügend klein zu machen.[1])

Bei den Hochpolymeren liegen die kristallographischen Verhältnisse vollkommen anders. Die Kristalle entstehen nicht aus der Lösung wie die Diacetate mit 1- bis 22-CH_2O und die Dimethyläther oder aus der Schmelze wie das unlösliche Di-

---

1) Vgl. Haber, Ber. 55. S. 1717. 1922.

acetatgemisch. Das Molekül in Lösung oder im Dampfzustand ist hier nicht bekannt, sondern nach der schon skizzierten Anschauung werden die langen Moleküle aus der Lösung des monomeren Grundkörpers durch Polymerisation aufgebaut. Der Vorgang der Polymerisation und der Kristallisation erfolgen gleichzeitig. Sie bilden die Synthese des Makromoleküls. Diese Darstellungsmethode ist auch vom gasförmigen Zustand des monomeren Körpers aus möglich. So hat Johner durch Sublimation eines Polyoxymethylens in einem zugeschmolzenen evakuierten Rohr am gekühlten Ende ein γ-Polyoxymethylen erhalten. Das Ausgangsprodukt entpolymerisiert sich zu monomerem Formaldehyd, der sich bei Abkühlung wieder repolymerisiert. Die Anwesenheit anderer Moleküle als CH_2O in dieser Gassphäre bedingt den Einbau der charakteristischen Endgruppen. Im vorliegenden Falle veranlaßt der vorhandene Methylalkohol die Bildung des hochpolymeren Dimethyläthers, des γ-Polyoxymethylens.

Wichtig sind die Wachstumserscheinungen, die man bei diesem Versuch beobachtet. Es entstehen an den Wänden Aggregate von nadelförmigen Kriställchen. Bei einer besonders glücklichen Wahl der Bedingungen, die trotz häufiger Wiederholung nicht zum zweiten Male getroffen wurde, entstanden Fasern, die das Rohr diametral durchsetzten und in denen die Kristallite mit Bevorzugung nur einer Richtung, der Faserrichtung, zusammengesetzt waren, und die das für die Faserstruktur typische Röntgenbild zeigten. Ein aus der Faser gelöstes Bruchstück, das nach Untersuchung im Polarisationsmikroskop als Einkristall anzusehen ist, erweist sich bei der Aufnahme als beinahe einheitlich. Eine kleine Zahl von Kristalliten ist parallel aneinandergelegt, aber so, daß die kristallographisch gleichen Flächen sehr wenig gegeneinander geneigt sind. Dies ist daran zu erkennen, daß bei feststehendem Kristall und parallelem Röntgenstrahl nicht nur eine Wellenlänge, sondern ein kleiner Wellenlängen*bereich* reflektiert wird (vgl. Fig. 1, Taf. II).

Es war in Aussicht genommen, mit diesen nadelförmigen Kristallen Schichtlinienaufnahmen zu machen und auch die vermutete hexagonale Symmetrie mit Hilfe des Röntgengoniometer von Böhm sicherzustellen. Die Zeit, die bis zur Inangriffnahme verstrich, hatte jedoch bedauerlicherweise zur Folge, daß die Nadeln umkristallisierten. Es entstanden kleine Körnchen von ungefähr 1 μ. Eine Debyeaufnahme ließ erkennen, daß auch die Regelung vollständig verschwunden war.

Die Kristallitgröße der untersuchten hochpolymeren Polyoxymethylene wechselt mit der Darstellungsmethode. Sie bewegt sich zwischen 0,5 μ und der Größe der erwähnten einkristallähnlichen Nadeln (2 mm). In keinem Falle ist sie aber so klein, daß sie zu einer Verbreiterung der Interferenzlinien Anlaß gibt. Bei einem Präparat, einem α-Polyoxymethylen, dessen kristalline Struktur mikroskopisch nicht einwandfrei festgestellt werden konnte, wurde die natürliche Breite der Linien experimentell untersucht. Zwei Aufnahmen derselben Linie, einmal im Abstand 30 mm, und einmal 150 mm Präparatplatte zeigten, daß die Linienbreite nur von der geometrischen Anordnung der Spalte, d. h. der Divergenz des Primärstrahls, und nicht von der Größe der einheitlich streuenden Teilchen abhing. Bei allen untersuchten Produkten konnte nirgends ein Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und Teilchengröße festgestellt werden. Im Gegensatz zu anderen hochpolymeren Stoffen entfällt also beim hochpolymeren Formaldehyd die Möglichkeit, die Unterschiede der verschiedenen Modifikationen lediglich auf die verschiedene Größe der Kristallite zurückzuführen. Ebensowenig hat die vom Chemiker geschätzte Molekülgröße etwas mit der Teilchengröße zu tun. Das Teilchen, der Kristallit, hat beim hochpolymeren Formaldehyd keine chemische Bedeutung.

5. Die Debyediagramme der verschiedenen Modifikationen

Die ersten Untersuchungen waren rein qualitativer Natur. Es war notwendig zu wissen, ob im Gegensatz zu Ergebnissen an Naturstoffen die verschiedenen Modifikationen im Röntgenbild voneinander zu unterscheiden sind. Daher wurden von allen charakteristischen Modifikationen Pulveraufnahmen gemacht. Die auftretenden Linien haben überall dieselbe Lage und Intensität. Daraus läßt sich der Schluß ziehen: Die Linien rühren vom Gitter des hochpolymeren Formaldehyds her. Die ebenfalls mit allen anderen identische Aufnahme eines Präparats mit 100 Proz. CH_2O (Analyse Signer) schließt die Möglichkeit aus, daß Verunreinigungen Anlaß zu Interferenzen geben, die bei der Auswertung stören könnten. Ein Einfluß der verschiedenen endständigen Gruppen ist nicht erkennbar. Die Gleichheit des Elementarkörpers für alle Produkte folgt aus dem gleichen Ort, die Gleichheit der Atomlagen aus der gleichen Intensität der Reflexe. Geringe Unterschiede der Atomlagen sind natürlich nicht auszuschließen, genügen aber nicht, um die chemischen Resultate befriedigend zu erklären.

Es folgt eine Tabelle der untersuchten Polyoxymethylene.

1. α-PO. (Analyse: 99,6—99,8 Proz. CH_2O).
2. β-PO. Schwefelsäureester.
3. γ-PO. Dimethyläther (Analyse: 98,6 Proz. CH_2O + 1,1 Proz. CH_3OH).
4. δ-PO. (teilweise C—C-Bindungen für CO-Bindungen) (Analyse 91,5 Proz. CH_2O).
5. γ-PO. (bei tiefer Temp. sublimierend 150—160°).
6. Thalliumsalz des PO.
7. $\beta + \gamma$-PO.
8. α-PO. (Analyse: 100 Proz. Formaldehyd).

Fig. 2, Taf. II zeigt die Debyeaufnahme des letzten Produktes (8). Eigentümlich sind die vier sehr starken Ringe, die auch bei den Diacetaten stets wiederkehren.

Zwischen der den ersten Ring begleitenden K_β-Linie und dem Primärfleck sind auch auf anderen Aufnahmen, bei denen die Umgebung des Primärflecks besonders sorgfältig untersucht wurde, bei keinem der Hochpolymeren weitere Ringe angedeutet, die größeren Netzebenenabständen entsprechen, als der zu dem sehr starken Ring gehörige Abstand von 3,87 Å.

6. Die Untersuchung der löslichen Diacetate

Gewisse Hilfsmittel zur Bestimmung der Struktur liefert die Untersuchung der Diacetate. Das chemisch und kristallographisch Wesentliche ist bereits in den Abschnitten 2 und 4 gesagt worden. Es wurde aus den Arbeiten Signers klar, daß es sich um wohldefinierte Moleküle handelt, und man konnte vermuten, daß diese Molüle in einer Richtung besonders lang sind. Diese Vermutungen konnten bestätigt werden. Die Pulveraufnahmen der Diacetate zeigen durchweg die das Polyoxymethylengitter kennzeichnenden starken Ringe. Darüber hinaus sieht man um den Primärfleck eine Reihe von ziemlich engen Ringen (vgl. Fig 3, Taf. II).

Die Sinus der Glanzwinkel verhalten sich mit guter Annäherung wie 2:3:4; es sind also die Interferenzen verschiedener Ordnung von Ebenen mit besonders großem Abstand. Die Ringe werden mit wachsendem Polymerisationsgrad enger, d. h. die Zufügung von CH_2O-Gruppen im Molekül vergrößert diese Netzebenenabstände. Die Lage der andern Ringe bleibt dagegen im wesentlichen unverändert. Wie sich später herausstellt, entspricht der erste starke Ring einer Ebene, die senkrecht auf denen mit großem Abstand steht. Die Konstanz ihrer Lage bei allen Diacetaten rechtfertigt also den Schluß, daß die Moleküle in der Richtung, in der das Wachstum beim Zufügen von CH_2O-Gruppen erfolgt, d. i. mit ihrer Längsrichtung etwa normal auf jenen Ebenen großen Abstandes stehen. Die Acetylgruppen an den Enden der parallel liegenden Moleküle bilden im Kristall Schichten, die den makroskopisch erkennbaren Flächen der Blättchen parallel sind. Die Längsrichtung der Moleküle, nach unserer Annahme also die Normale dieser Schichten, wird als kristallographisch und physikalisch wichtige Richtung auftreten. Wir wählen diese Richtung für unsere Beschreibung als c-Richtung und bezeichnen die auf ihr senkrechten Ebenen mit großem Abstand kurz als Basisebenen. Es wurde bei der Besprechung der Methode auf das Pressen als Möglichkeit der Kristallitregelung bereits hingewiesen. Das 8-CH_2O- und später auch das 9-CH_2O-Diacetat wurden mit einem Druck, der gerade die Substanz zum Schmelzen brachte, auf eine dünne Zelluloidunterlage gepreßt. Die Unterlage wurde in der Kamera so orientiert, daß sie in der Ebene Röntgenstrahl—Drehachse stand (Fig. 4).

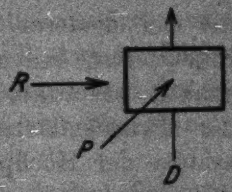


Fig. 4

Die Druckrichtung *P* steht senkrecht auf Röntgenstrahl *R* und Drehachse *D*. Die Basisflächen haben sich senkrecht zur Druckrichtung eingestellt. Sie befinden sich also für die niederen Ordnungen etwa in Reflexionsstellung. Um sie verstärkt zu erhalten, durfte natürlich nicht gedreht werden. Beim 8 CH_2O-Diacetat ergab sich infolgedessen eine deutliche Zunahme der Intensität der Basisringe in der Mittellinie. Der nächste, sonst sehr starke Ring war mehrfach aufgespalten infolge der Deformation des Gitters, und hatte ein, allerdings sehr wenig deutliches Intensitätsmaximum in der Polgegend. Das bei 9-CH_2O-Diacetat auf dieselbe Weise erhaltene Bild ließ beides schon deutlicher erkennen. Das Vorhandensein gewachsener Aggregate machte später das Pressen überflüssig. Ein 9-CH_2O-Diacetat hatte sich in Schüppchen am Reagensglas festgesetzt und wurde genau wie die Zelluloidunterlage in die Kamera gebracht (vgl. Fig. 5, Taf. II).

Hier verschwinden die Basisringe in der Polgegend vollkommen, der nächste sonst sehr starke Ring im Äquator beinahe. Da das Präparat nicht deformiert war, ist die im Bilde sichtbare Aufspaltung dieses Ringes reell, d. h. sie rührt von zwei Flächen von wenig verschiedenen Netzebenenabstand her, die beide auf der Basis senkrecht stehen, die Maxima liegen an derselben Stelle, nämlich am Pol. Die beiden Flächen, die hier den sehr starken ersten Ring liefern, liegen also parallel zur Molekülllängsrichtung. Bei den Hochpolymeren ist dieser Ring einfach, nur bei den niedersten Diacetaten ist er in zwei eng beieinander liegende gespalten. Hieraus folgt, daß das Kristallsystem bei den Hochpolymeren eine höhere Symmetrie hat, die Reflexe einer gewissen Zahl von Ebenen, die bei niederer Symmetrie mit verschiedenen Glanzwinkeln reflektieren, fallen hier zusammen. Wir machen die später exakter bestätigte Annahme, daß der starke Ring die Reflexe der Prismenflächen (200) und (110) vereinigt, das Kristallsystem der Hochpolymeren ist dann hexagonal oder trigonal, das der niederen Diacetate pseudotrigonal.

Bekanntlich läßt sich die Richtigkeit des gewählten Elementarkörpers dadurch prüfen, daß man sämtliche Linien des Pulverdiagramms mit der aus den Elementarkörperdimensionen berechneten quadratischen Form wiedergeben kann. Dieser Weg ist in unserem Falle aus zwei Gründen nicht gangbar. Wir haben im chemischen Teil bemerkt, daß die untersuchten Produkte Gemische von zwei benachbarten Diacetaten sind, und nicht festzustellen ist, welche Linien einem von ihnen angehören, da bei dem geringen Abstand die Linien benachbarter Diacetate nicht zu trennen sind. Außerdem können wir die Möglichkeit einer monoklinen Symmetrie nicht ausschließen; die niedrige Symmetrie und die großen Gitterperioden vereiteln eine eindeutige Indizierung. Als Kontrolle für den Elementarkörper bleibt also noch die Beziehung zwischen Elementarvolumen, Dichte, dem Gewicht des H-Atoms, dem Molekulargewicht und der Zahl der Moleküle im Elementarkörper. Bei einer besonders reinen Substanz, einem 9 CH_2O-Diacetat, läßt sich das Elementarvolumen unter den gemachten Voraussetzungen berechnen. Die Tabelle gibt das Ergebnis der Ausmessung der scharfen inneren Ringe, die von der Kupfer-K_β-Linie und den K-Linien des Eisens begleitet sind (vgl. Fig. 5, Taf. II).

mm	sin	d in Å
4,7	0,0308	25
9,3	0,061	25,2
13,9	0,0912	25,3
18,7	0,1225	25,1

Der Meßfehler der ersten Zahl ist ± 2 Proz., der der andern kleiner als 1 Proz. Das unter Berücksichtigung des verschiedenen Gewichts der Messungen gefundene Mittel $d = 25{,}2$ Å. Für die andern Dimensionen der Zelle erhält man, wenn man den ersten stärkeren Ring mit 28,3 mm Durchmesser mit (200), den nächsten mit (110) indiziert: 8,30 Å und 4,47 Å, für das Elementarvolumen also 935 Å^3. Aus der Dichte (1,353) und dem Molekulargewicht (372) berechnet man für das Volumen eines Moleküls 451 Å^3. Die Zahl der Moleküle ist somit 2,07, d. h. mit genügender Genauigkeit 2.

Die etwas willkürliche Indizierung der beiden Prismenringe entfällt bei der Bestimmung des Elementarvolumens eines höheren Diacetats. Sind bei den Polymerisationsgraden $x = 8$ und $x = 9$ die Ringe noch deutlich zu unterscheiden, so rücken sie mit wachsendem x immer näher zusammen, sie sind schon für $x = 12$ nicht mehr zu trennen, indem sie zu einem verbreiterten Ring ineinanderfließen. Diese Verbreiterung ist auch für $x = 15$ in Fig. 3 deutlich zu erkennen. Hier berechnet man, wo ebenfalls auf dem Film die Basisringe in drei Ordnungen gut meßbar sind, und außerdem 200) = (100), das Elementarvolumen zu $4{,}56 \cdot 7{,}89 \cdot 36{,}8$ Å^3

= 1325 Å^3. Andererseits ergibt sich aus dem Molekulargewicht und der Dichte 1,364 · 552 = 664 Å^3. Die Zahl der Moleküle ist auch hier gleich zwei.

Die Dichte der Diacetate nimmt, wie folgende Zusammenstellung zeigt, mit dem Polymerisationsgrad allmählich zu:

$x =$	8	9	15	17	19	∞
Dichte bei 20° C .	1,350	1,358	1,364	1,87	1,39	1,48

Die bei den niedrigen Polymeren bemerkbare, durch die Acetylgruppen bedingte Auflockerung des Gitters verschwindet mit höherem Polymerisationsgrad, die Dichten nähern sich dem Wert 1,48, der einen Mittelwert für die verschiedenen Hochpolymeren darstellt.

Aus der guten Übereinstimmung der berechneten Molekülzahl und der experimentell bestimmten, kann man natürlich nicht folgern, daß die Zahl der Moleküle im Elementarkörper gleich zwei ist. Da wir die Kristallstruktur nicht genau ermitteln können, so müssen wir die Möglichkeit offen lassen, daß der gewählte Elementarkörper noch zu klein ist. Das ist für den verfolgten Zweck aber ohne Belang. Von Wichtigkeit ist jedenfalls die Tatsache, daß ein Elementarkörper von pseudohexagonalem Habitus vorliegt, der die Moleküle als Bausteine enthält. Hieran wird auch nichts geändert, wenn man, was prinzipiell möglich ist, zu einem drei- oder viermal so großen EK. übergeht. Bei den Diacetaten interessiert uns vor allem die lange Periode, die, wie man aus den angegebenen Werten für das 8- und das 15-CH_2O-Diacetat sieht, sich als einzige wesentlich ändert, und deren Länge wir als die Moleküllänge betrachten können. Von den in der Tabelle im chemischen Teil angeführten Diacetaten sind diese Längen bei einer ganzen Reihe gemessen worden. Die Fehlerquellen sind schon diskutiert, das Vorliegen von Gemischen ist davon die unangenehmste. Einen kleinen Anhaltspunkt gewinnt man hierfür aus der Betrachtung der Schmelzpunktskurve (Fig. 6).

Man sieht, daß der Wert für $x = 12$ hier nicht auf der glatten Kurve liegt, die man durch die andern Werte legen kann. Eine chemische Analyse war der geringen Menge wegen nicht möglich, wahrscheinlich ist die Substanz $x = 12$ weniger

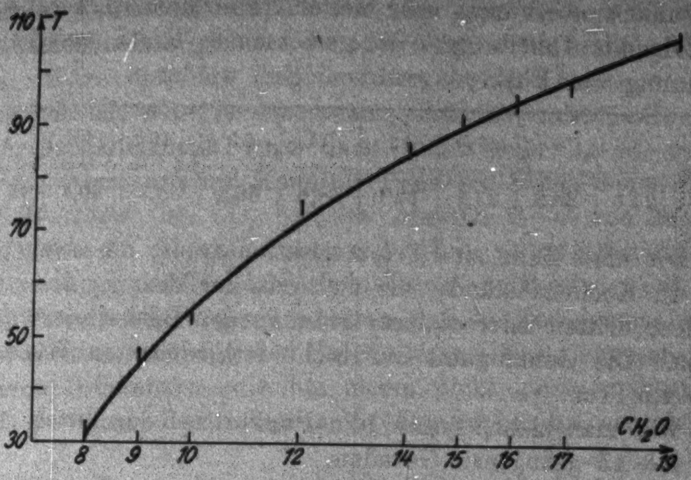


Fig. 6

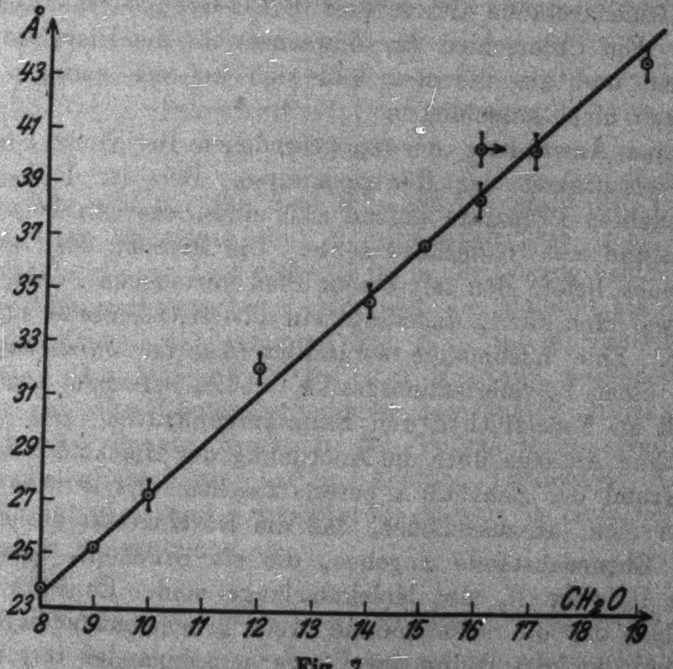


Fig. 7

rein gewesen, als die andern. Dem entspricht es nun, daß aus der Geraden (Fig. 7), welche die Abhängigkeit der Länge der Moleküle vom Polymerisationsgrad x darstellt, ebenfalls der Punkt $x = 12$ trotz sehr weiter Fehlergrenzen herausfällt. Die folgende Tabelle gibt die gemessenen Werte, welche der Zeichnung von Fig. 7 zugrunde liegen, wieder:

$x =$	8	9	10	12	14	15	16	17	19
$d =$	23,7	**25,2**	27,2	32,1	34,6	**36,8**	38,5	40,4	43,7 Å

Die erste Zeile sind Polymerisationsgrade, die zweite enthält die Ebenenabstände, die sich aus der Messung der ersten, zweiten, dritten oder vierten Ordnung der Basisringe ergeben haben. Die Genauigkeit der nicht fettgedruckten Werte ist etwa 1,5 Proz.

Wie man sieht, liegen alle Punkte auf der durch $x = 9$ und $x = 15$ gezogenen Geraden.

Die unter diesen Bedingungen bestimmte Vergrößerung der Ebenenabstände durch eine CH_2O-Gruppe ist ungefähr 1,9 Å. Ein Unterschied des Zuwachses für die Diacetate mit geradem und ungeradem x läßt sich bei der geringen Genauigkeit nicht ausschließen.

Eine Anwendung der so gefundenen Beziehung beweist die Vielseitigkeit der Röntgenanalyse. Bei der Reihe der untersuchten Präparate befand sich eines, das den Polymerisationsgrad $x = 16$ besitzen sollte. Die Messung des Ebenenabstandes liefert den mit einem Pfeil versehenen Punkt. Es war, wie man sieht, unbedingt ein 17-CH_2O-Diacetat zu vermuten. Eine nochmalige sorgfältige Analyse durch Signer ergab einen Polymerisationsgrad $x = 16{,}8$, berechnet aus dem Gehalt an Formaldehyd und Essigsäureanhydrid.

Eine Aussage über die Anordnung der Moleküle läßt sich auf Grund der Zahl 1,9 Å bereits machen. Es ist von vornherein nicht auszuschließen, daß die Durchmesser der Basisringe Ebenenabstände angeben, die ein Bruchteil, beispielsweise $^1/_2$ oder $^1/_3$ der Molekularlänge sind. Es wäre z. B. denkbar, daß die Schwerpunkte zweier nebeneinander liegender Moleküle um die Hälfte der Länge gegeneinander verschoben wären, wie das Fig. 8 zum Ausdruck bringt, daß sie also ein zentriertes Gitter bildeten.

In diesem Fall würde die Netzebene, die dem Abstand einer Moleküllänge (einer Identitätsperiode) entspricht, nur in geraden Ordnungen reflektieren, die ungeraden fallen infolge des Einschiebens gleich besetzter Ebenen im halben Abstand aus. Wäre dies der Fall, so wäre die Moleküllänge doppelt so groß, als wir sie bisher angenommen haben, die Größe einer CH_2O-Gruppe wäre dann nicht mehr 1,9 Å, sondern 3,8 Å. Nach unserer Kenntnis über die Dimensionen des C- und O-Atoms (bei CO_2 ist der Abstand C—O von Mitte zu Mitte etwa 1,1 Å) ist das aber unmöglich, selbst wenn man alle Atome längs der Molekülslängsrichtung „auffädeln“ wollte.

Man darf deswegen annehmen, daß die Netzebenenabstände ein direktes Maß für die Moleküllängen sind, abgesehen von kleinen Differenzen, die bei einem nicht genau orthogonalen EK. zwischen diesen beiden Größen vorhanden sein können.

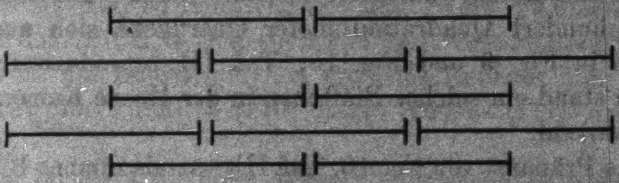


Fig. 8

Wir erhalten von dem Bau der Diacetate also folgendes Bild. Die Diacetate sind Verbindungen, die wohldefinierte Moleküle bilden. Das Molekül ist in der Lösung nachzuweisen. Die Röntgenuntersuchung zeigt, daß das Molekül als Baustein in den Kristall übernommen wird, d. h. daß Molekülgitter vorliegen. Das Molekül ist in einer Richtung besonders lang. Die aus den Röntgenaufnahmen berechneten Moleküllängen sind eine lineare Funktion der Polymerisationsgrade. Die physikalischen Eigenschaften, Dichte, Löslichkeit, Kristallisationsfähigkeit und Kristallitgröße hängen in einfacher Weise von der Moleküllänge ab.

7. Die Untersuchung der löslichen Dimethyläther

Die Dimethyläther von Johner, die untersucht wurden, ergeben den Diacetaten analoge Resultate. Es ist darauf hingewiesen worden, daß chemisch eine gewisse Schwierigkeit besteht, den Polymerisationsgrad genau zu bestimmen. Da für die Röntgenuntersuchung nur vier Substanzen zur Verfügung standen, ein 6-, ein 11- und zwei 12-CH_2O-Dimethyläther und da festgestellt werden konnte, daß der eine der 12-Dimethyläther in Wirklichkeit ein Gemisch von verschiedenen einheitlichen Produkten war, wurde in Anbetracht des unsicheren Materials auf eine experimentelle Bestimmung der Größe einer CH_2O-Gruppe auf dieselbe Methode, wie bei den Diacetaten, kein Wert gelegt. Die aus der Dichte berechneten Elementarvolumina sind mit den beobachteten in Übereinstimmung, wenn man zwei Moleküle im EK. annimmt.

Die Fähigkeit jedoch, in ausgeprägten Blättchen zu kristallisieren, macht die Dimethyläther für bestimmte Untersuchungen besonders brauchbar. Beim 6-CH_2O-Dimethyläther ist diese Eigenschaft weniger ausgeprägt, als beim 11- und 12-, wo aus kleinen Kristalliten zusammengesetzte dünne Blättchen von einigen hundert Quadratmillimeter Oberfläche sich ausbilden. Bei den in Fig. 9 und Fig. 10, Taf. III reproduzierten Aufnahmen stand ein solches Blättchen in der Ebene Kameraachse-Röntgenstrahl.

Das Präparat von Fig. 10, Taf. III war als dünnes Blättchen (0,2 mm Dicke) auf ein Zelluloidhäutchen aufgeklebt. Infolgedessen sind die Reflexe der einen Seite weniger intensiv als die der anderen. Viel deutlicher als beim 9-CH_2O-Diacetat aber sind die Basisringe hier nur im Äquator ausgebildet. Auch die übrigen vorkommenden Flächen reflektieren nur nach bestimmten Richtungen. So zeigt sich, daß das Intensitätsmaximum des starken Ringes, den wir mit (200) = (110) indizieren, genau senkrecht zu dem der Basisringe liegt. Dieser Ring ist auch bei dem 6-CH_2O-Dimethyläther nicht gespalten. Es hat offensichtlich die kleinere Methyläthergruppe (die Länge des Moleküls des 11-Dimethyläthers liegt zwischen der des 8- und des 9-CH_2O-Diacetats), keinen so tiefgreifenden Einfluß auf das Gitter, als die längere Essigsäuregruppe. Die andern Ringe entsprechen, wie man aus der Lage der Interferenzflecken schließen kann, Pyramidenflächen, d. h. Flächen, die die *c*-Achse schneiden. Es lag nahe, zwischen den verschiedenen Pyramidenflächen eine kristallographische Beziehung zu suchen. Zu diesem Zweck wurde um die beim Wachstum bevorzugte Richtung — also um die Normale eines Blättchens von dem Gemisch 10—12-CH_2O-Dimethyläther als Drehachse — eine Aufnahme gemacht. Für genügende Intensität wurde durch Aufeinanderpressen einer größeren Anzahl von Blättchen gesorgt. Der Spalt stand quer. Die Reflexe der Pyramidenflächen, die die drei stärkeren äußeren Ringe bilden, liegen in Fig. 11, Taf. III etwa in der gleichen Höhe.

Dies genügt, um festzustellen, daß bei den Dimethyläthern und den Diacetaten Pyramidenflächen stark auftreten, die bei Aufnahmen um die Prismenachse bestimmt auf höheren Schichtlinien liegen, also recht hohe Indizes an dritter Stelle haben. Aus dem Abstand der beiden stärksten Flecken vom Äquator berechnet sich der Abschnitt, den aufeinander folgende Netzebenen auf der *c*-Achse abschneiden, zu 3,52 ± 3 Proz. Da die aus anderen Aufnahmen berechnete lange *c*-Periode für den 10-CH_2O-Dimethyläther den Wert $24{,}6 = 7 \times 3{,}51$ und für den 12-CH_2O-Dimethyläther den Wert $28{,}6 = 8 \times 3{,}57$ Å hat, so ist das Indextripel des stärksten Reflexes, der zugleich senkrecht über (200) = (110) liegt, (207) = (117) bzw. (208) = (118).

Die für derartig hohe Indizes überraschend große Intensität dieser Fläche ist leicht zu deuten. Interferenzen mit fast denselben Lagen und der gleichen relativen Intensität treten bei den Hochpolymeren auf. So sieht man auch in Fig. 2 deutlich drei ziemlich starke Ringe außerhalb des besonders intensiven Prismenringes, die den drei Pyramidenreflexen in Fig. 11, Taf. III entsprechen. Wir werden im folgenden sehen, daß auf dem Diagramm einer nach der *c*-Achse gebildeten Faser auch bei den Hochpolymeren die Intensitätsmaxima der Pyramidenflächen auf Schichtlinien liegen, die zu einem *c*-Achsenabschnitt von 3,5 Å gehören. Man erkennt hieraus, daß die große Intensität dieser Reflexe eine Eigentümlichkeit des aus den einzelnen CH_2O-Teilchen gebildeten Gitters ist. Dieses Gitter ist auch bei den Produkten mit niedrigerem Polymerisationsgrad ausgebildet, es wird wohl unterbrochen durch die Methyläther- bzw. Acetylgruppenschichten, ist aber doch bestimmend für die Intensitäten. Flächen des Molekülgitters treten dann verstärkt auf, wenn sie den stark reflektierenden des Gitters, des (CH_2O)-Gitters, parallel oder doch nahezu parallel gehen, und etwa gleiche Netzebenenabstände haben. Bei den niedrigeren Diacetaten wird die bei den Hochpolymeren einfache Linie in mehrere aufgespalten, deren Maxima sehr nahe beieinander liegen. Man sieht diese Aufspaltung sehr deutlich an dem ersten „Pyramidenring“ in Fig. 5. Wenn die Substanzen nicht so rein sind, wie die, an welcher das Diagramm Fig. 5 gewonnen ist, so treten statt der aufgespaltenen Ringe verwaschene Ringe auf. In der folgenden Tabelle sind die Durchmesser des ersten Pyramidenringes für mehrere Dimethyläther, Diacetate und schließlich für die hochpolymeren Produkte angegeben. Bei Aufspaltungen ist der Durchmesser des stärksten Ringes genommen, bei verwaschenen der des Maximums der Schwärzung.

	Dimethyläther.		**Diacetate.**							**Hochpolymere**
$x =$	6	11	8	10	12	14	15	17	19	∞
mm	44,2	44,2	44,2	44,8	44,8	45	45	45	45,3	45,3

Es läßt sich sagen, daß hier in ausgeprägter Weise in den Intensitäten die feinere Struktur des Kristallbausteines, des Moleküls, zum Ausdruck kommt, wie dies zum erstenmal von Shearer[1]) bei gewissen Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und aliphatischen Ketonen und Estern und von Prins und Coster[2]) bei Fettsäuren nachgewiesen wurde. Doch liegen dort die Verhältnisse weit übersichtlicher. Man hat durch die beobachteten Intensitätseffekte an den höheren Ordnungen der Basisreflexe, die ebenfalls, wie bei unseren Präparaten, von Ebenen normal zu den langen Molekülen herrühren, eine einfache Übersicht über das Streuvermögen längs des Moleküls. Bei den vorliegenden Stoffen ist der Zusammenhang komplizierter. In einer bereits erschienenen Arbeit[3]) wurde versucht, die aus der starken Schichtlinie berechneten 3,5 Å als die Längen zweier CH_2O-Gruppen auf der *c*-Achse anzusehen. Es wurde darauf hingewiesen, daß diese Annahme mit einigen experimentellen Daten, z. B. der Dichte, noch in Widerspruch stehe, und eine genauere Untersuchung notwendig mache. Aus diesen Gründen

---

1) G. Shearer u. W. B. Saville, Journ. Chem. Soc. London 127. S. 591. 1925; A. Müller u. W. B. Saville 127. S. 599. 1925.

2) J. A. Prins u. D. Coster, Nature 118. S. 83. 1926.

3) H. Staudinger, H. Johner, R. Signer u. G. Mie und J. Hengstenberg, Ztschr. f. phys. Chemie 126. S. 435. 1927.

wurde an dem 10-CH_2O-Dimethyläther der Versuch gemacht, in einfacher Weise eine Bestätigung der bei den Diacetaten erhaltenen Werte über den Zuwachs der Moleküllänge durch eine CH_2O-Gruppe zu erreichen. Wie es schon bei den Fettsäuren beobachtet worden ist, darf man auch bei den Polyoxymethylenen erwarten, daß die höheren Ordnungen der Interferenzen der Basis dann eine Verstärkung erfahren werden, wenn die Moleküllänge dividiert durch die Ordnungszahl der Länge einer CH_2O-Gruppe ungefähr gleich ist, wenn also die der höheren Ordnung entsprechenden Ebenen gerade den Abstand besitzen, der der Länge einer CH_2O-Gruppe entspricht. Dieser meßbare Netzebenenabstand ist derselbe wie der früher auf andere Weise gefundene Zuwachs der Moleküllänge für eine CH_2O-Gruppe. Zur Aufnahme wurde ein Blättchen verwendet, in welchem, nach Vorversuchen zu schließen, die Parallelrichtung der Kristallite besonders gut war, ähnlich dem, mit welchem Fig. 10 gewonnen war. Die einzige ausgezeichnete Richtung lag in der Richtung der Basisnormalen. Sie stand senkrecht zur Dreh- bzw. Kameraachse. Bei einer Drehung wird nur die Basis dauernd in der Zone der Drehachse bleiben. Ihre verschiedenen Ordnungen liegen infolgedessen nur im Äquator. Alle gegen die Basis geneigten Flächen werden infolge der Drehung mehr oder minder große Segmente von Debye-Scherrerkreisen erzeugen.

Auf dem Diagramm (Fig. 12, Taf. III) ist folgendes deutlich: Am Äquator treten einzelne oben und unten scharf begrenzte Linien auf, es sind höhere Ordnungen der Basis, deren erste drei Ordnungen am linken Rande sichtbar sind.

Das Ergebnis der Auswertung ist:

Int.	mm	sin $\vartheta/2$	d in Å
st.	60,1	0,384	2,00
schw.	65,3	0,416	1,85

Für die erste Ordnung liefern andere Aufnahmen 24,4 Å, d. i. innerhalb der Fehler 12 × 2,0 Å und 13 × 1,85 Å. Die Intensitäten zeigen, daß die Länge einer CH_2O-Gruppe näher bei 2,0 Å als bei 1,85 liegt. Dieses Resultat besitzt größere Sicherheit, als die Bestimmung derselben Länge aus dem Zuwachs der Moleküllänge (Fig. 7), es schließt unbedingt die Richtigkeit einer Annahme aus, die in der früheren Arbeit über die Elementarzelle des Polyoxymethylens gemacht wurde, nach welcher die Länge einer CH_2O-Gruppe = 1,75 Å gerechnet wurde, und gibt wichtige Fingerzeige zur Auswertung der im Abschn. 9 genauer beschriebenen Diagramme der Hochpolymeren.

8. Untersuchung über Mischkristallbildung

Die mitgeteilten Ergebnisse zusammen mit verschiedenen chemischen Gesichtspunkten drängen die Vermutung auf, die schon in der erschienenen Arbeit ausgesprochen wurde: Die Hochpolymeren bilden keine Molekülgitter, da sie als Verbindungsgemisch Moleküle von stark verschiedener Länge enthalten, aber die langgestreckten Moleküle legen sich parallel, wie etwa ein Bündel verschieden langer Stäbe. In den beiden Dimensionen senkrecht zur Moleküllänge tritt eine regelmäßige Gitterordnung ein, in der dritten Dimension wird eine solche durch die regelmäßige Aufeinanderfolge der CH_2O-Gruppen in den Molekülen hervorgebracht, weil in den nebeneinander liegenden Molekülen die Gitterkräfte der „Endgruppen" relativ zu denen der CH_2O-Gruppen verschwinden. Man kann sich denken, daß auch in Gemischen von Produkten mit kleinerem Polymerisationsgrad, die eine größere Anzahl noch nicht durch Kristallisation getrennter Komponenten enthalten, eine solche Mischkristallbildung möglich wäre. Um dies zu untersuchen, stand mir ein Gemisch von Diacetaten vom Polymerisationsgrad 8—15 zur Verfügung. Wenn sich die verschieden langen Moleküle regellos mischten, so sollte man das Verschwinden der inneren Ringe erwarten. Es ist jedoch um den Primärfleck eine schwache, aber deutliche Zone der Schwärzung vorhanden. Ihre Begrenzung ist gegeben durch die Ringdurchmesser des 8- bzw. 15-CH_2O-Diacetats. Diese Tatsache scheint mir darauf hinzudeuten, daß der Körper aus einem Gemisch von Kristalliten aus je einer einzigen Molekülsorte besteht, gleich lange Moleküle kristallisieren zusammen. Sehr schön sieht man das an Fig. 10, auf der man die Linien der Produkte für $x = 10$ am stärksten, und außerdem deutlich diejenigen von $x = 12$ erkennt. Die dazwischen liegenden Reflexe rühren, wie eine Aufnahme mit Nickelfilter ergab, hauptsächlich von der K_β-Linie des Kupfers her, sie fällt mit dem Basisreflex für $x = 11$ zusammen. Bei Gemischen der niedrigen Polymeren dürften sich also im allgemeinen immer nur gleich lange Moleküle direkt aneinander legen.

Anders wird es, wenn man zu mittleren Polymerisationsgraden übergeht. In Abschnitt 1 wurde besonderes Gewicht auf den unlöslichen Rückstand bei der Diacetatherstellung, auf die „hohen Diacetate" gelegt. Die wichtigsten Eigenschaften seien noch einmal genannt. Die Substanz ist mit Sicherheit frei vom Ausgangsmaterial, dem hochpolymeren α-Polyoxymethylen, das unlöslich und unschmelzbar ist. Sie besteht ihren physikalischen Eigenschaften nach aus den Endgliedern der Reihe der Diacetate, schmilzt in einem breiten Temperaturintervall, und besitzt einen mittleren Polymerisationsgrad von 45. Vor und nach der Aufnahme wurde als Probe auf Unzersetztheit die charakteristische Eigenschaft des Schmelzens nachgeprüft. Fig. 13, Taf. IV zeigt eine Pulveraufnahme. Dieses Diagramm stimmt in allen Linien mit dem der Hochpolymeren vollkommen überein. Auf früheren Aufnahmen wurde schon vergeblich nach den inneren Ringen gesucht. Man kommt zu dem Schluß, daß das Diagramm einer Substanz, die, wie das Schmelzen beweist, noch einwandfrei aus mittellangen Molekülen besteht, mit dem einer hochpolymeren Verbindung absolut identisch ist. Es ist wohl angebracht, hierauf besonderen Wert zu legen, und die verschiedenen Möglichkeiten, die diesen Befund erklären können, eingehend zu diskutieren.

Das Nichtauftreten der inneren Ringe ließe sich durch experimentelle Gründe erklären. Wenn nämlich genau wie in dem Gemisch 8—15-CH_2O-Diacetat gleich lange Moleküle zusammenkristallisieren, so gibt es nach dem angegebenen, aus der Analyse bestimmten Polymerisationsgrad Moleküle mit 20- bis ungefähr 70-CH_2O-Gruppen. Die Zahl der Kristallite mit *gleich* großen Basisabständen ist, wenn jede Molekülsorte gleich oft vorkommt, ein Fünfzigstel der Zahl der insgesamt vorhandenen. Das wie früher bei dem 8—15-CH_2O-Diacetatgemisch zu erwartende „Band" um den Primärfleck ist dann so schwach verwaschen und zugleich eng, daß es sich der

Wahrnehmung entzieht. Auf das festgestellte Fehlen ist also kein allzu großer Wert zu legen. Auf jeden Fall müßte jedoch die bei allen andern Diacetaten festgestellte verwaschene Verbreiterung der Pyramidenringe zu sehen sein, was durchaus nicht der Fall ist. Während die andern niederen Produkte nur die allerstärksten Ringe des CH_2O-Gitters und auch die nur verwaschen zeigen, sind sie bei den hohen Diacetaten alle und mit derselben Schärfe, wie bei den Hochpolymeren vorhanden. Man darf daraus wohl schließen, daß bei diesen hohen Diacetaten die Moleküle verschiedener Länge sich direkt aneinanderlegen, wie wir es von den Hochpolymeren vermuteten; sie bilden „Mischkristalle". Physikalisch ist das nicht schwer verständlich. Von einer gewissen großen Moleküllänge ab geht bei Gemischen die Fähigkeit, ungestörte Molekülgitter zu bilden, verloren. Die molekülgitterbildenden Kräfte der Endgruppen verlieren ihren Einfluß auf den Gitterbau; es ergibt sich ein Gitter, indem man die Moleküle mit den Mitteln der Röntgenuntersuchung nicht nachweisen kann, und das sich kristallographisch als Gitter des CH_2O auffassen läßt, in dem unregelmäßig die Endgruppen als vereinzelte Gitterstörungen verteilt sind.

9. Der Elementarkörper der Hochpolymeren

Man sollte vermuten, daß ein Stoff mit dem einfachen Baustein CH_2O ein sehr einfaches Gitter bildete. Die genauere Untersuchung des Debye-Scherrerdiagrammes zeigt jedoch, daß die Verhältnisse in diesem Gitter verwickelter sind, als man denken möchte. Das interessante Problem, den neuartigen Gittertyp eines „Fadengitters", welches aus dynamisch abgeschlossenen, in Schraubenachsen aufgebauten Atomketten besteht, in dem vorliegenden Fall einmal genau zu untersuchen, wird man erst dann in Angriff nehmen können, wenn man Einkristalle hat. Wir werden im folgenden freilich den Elementarkörper des Gitters mit ziemlicher Sicherheit angeben können, aber genauere Rechnungen werden schon durch den Umstand verboten, daß die Indizierung der in dem Debyediagramm erscheinenden Flächen für größere Ablenkungswinkel ziemlich unsicher ist.

In der schon mehrfach erwähnten Arbeit wurde ein sehr kleines Elementarvolumen angenommen, das aber, wie schon oben erwähnt worden ist, mit der Dichte nicht übereinstimmt. Um diesen Punkt aufzuklären, wurden die Aufnahmen mit verbesserten Mitteln wiederholt und auf Pulveraufnahmen und Aufnahmen mit „aufgespaltenen“ Debye-Scherrerkreisen eine größere Anzahl von Linien vermessen. Die damals angegebene hexagonale bzw. trigonale Form des EK. fand sich auf das beste bestätigt. Besonders aufschlußreich ist das Diagramm Fig. 14, Taf. IV, das mit einem faserigen Bündel von gleichgerichteten Kristalliten erhalten wurde. Die Streuung der kleinen Kristallite um die Faserrichtung ist recht groß (etwa 5°), die Reflexe der Prismenzone, welche die Zone der Faserachse ist, liegen aber deutlich auf dem Äquator.

Die folgende Tabelle enthält in der 3. Kolonne die Durchmesser dieser äquatorialen Reflexe in Millimeter, in der letzten Kolonne sind die für einen hexagonalen Grundkörper gewählten orthohexagonalen Indizes dieser Flächen angegeben. Die vorletzte Kolonne enthält die aus diesen Indizes berechneten Werte von sin $\vartheta/2$, man sieht, daß sie mit den beobachteten Werten recht gut übereinstimmen. Der besonders intensive innerste Ring ist in der orthohexagonalen Indizierung: (200) = (110).

Nr.	Int.	Millimeter	$\vartheta/2$ in °	sin $\vartheta/2$ beob.	sin $\vartheta/2$ ber.	hkl.
1	sst	30,6	11,45	0,1985	0,1985	(200) (110)
2	st	53,8	20,16	0,3447	0,3440	(310) (020)
3	ss	62,6	22,45	0,3979	0,3970	(400) (220)
4	zst	85,0	31,8	0,527	0,525	(420) (130) (510)
5	s	97,6	36,55	0,5955	0,5955	(600) (330)
6	s	116,1	43,5	0,6885	0,688	(620) (040)
7	s	122,9	45,9	0,718	0,716	(240) (710) (530)
8	ss	140,0	42,45	0,793	0,794	(800) (440)
9	ss	161,5	60,4	0,8695	0,867	(150) (910) (820)

Sämtliche Indizes der Prismenflächen erfüllen die Bedingung: $h + k$ ist gleich einer geraden Zahl. Das gewählte orthohexagonale Parallelepiped ist demnach basisflächenzentriert. Auch über die Flächen in den anderen „Schichten" des Diagramms bekommen wir manche wertvollen Aufschlüsse. Man bemerkt, daß die meisten Prismenflächen eine Pyramidenfläche als Begleiter haben. Die Intensitätsmaxima dieser Ringe liegen auf einer „Schichtlinie", die zu einem c-Abschnitt 5,7 Å gehört, dementsprechend unterscheiden sich ihre Werte $\sin^2 \vartheta/2$ von denen der zugehörenden Prismenflächen immer um einen konstanten Betrag, nämlich $180 \cdot 10^{-4}$. Auch über den Abstand der Intensitätsmaxima der anderen „Schichten" vom Äquator lassen sich gewisse Angaben machen. So erkennen wir beispielsweise, daß auf die Fläche (420) = (130) = (510) drei Linien folgen, deren Maxima verschiedene Abstände vom Äquator haben. Diese zunächst etwas allgemeinen Feststellungen erhöhen wesentlich die Sicherheit der Bestimmung des dritten Index.

Schon bei den Dimethyläthern konnte man das Vorhandensein einer starken Schichtlinie erkennen. Bei den Hochpolymeren ist sie exakter festzustellen. Eine Aufnahme mit einer sehr dünnen Faser, die sich wegen der geringen Streuung der Kristallite um die Faserachse gut vermessen ließ, erlaubte es, den c-Abschnitt dieser starken Pyramidenflächen auf 1 Proz. genau zu bestimmen. Er ergab sich zu 3,50 Å, was mit dem in unserer ersten Veröffentlichung berechneten Wert von 3,47 Å hinreichend genau übereinstimmt. Für eine andere schwach ausgebildete Schichtlinie berechnet sich der c-Achsenabschnitt zu 4,3 Å, für eine dritte, nämlich die vorhin erwähnte, von den „Begleitern" der Prismenflächen gebildete ergab sich 5,7 Å. Die wirkliche Identitätsperiode, der in unserm Diagramm Fig. 14 keine Schichtlinie entspricht, muß ein ganzes Vielfaches von jeder dieser drei Zahlen sein. Ich nehme sie an zu:

$$17{,}35 = 5 \cdot 3{,}47 = 4 \cdot 4{,}34 = 3 \cdot 5{,}78 \text{ Å} \ (\pm 0{,}08 \text{ Å}).$$

Man kann nun das Elementarvolumen berechnen. Man findet aus den Werten der vorigen Tabelle für die andern Dimensionen der Zelle $a = 7{,}74 \pm 0{,}3$ Å, $b = 4{,}46 \pm 0{,}2$ Å. Das Elementarvolumen ist mit einer Genauigkeit von ungefähr 1 Proz. 600 Å^3. Das Volumen einer CH_2O-Gruppe erhält man bei einer Dichte von 1,48, was als Mittelwert der verschiedenen gefundenen Dichten aufzufassen ist, zu 33,2 Å^3. Die Zahl der „Moleküle“, genauer gesagt CH_2O-Gruppen, ist danach 18,2, d. i. mit der erreichten Genauigkeit von ungefähr 1 Proz. 18.

In der folgenden Tabelle ist oben die quadratische Form des Gitters angegeben, in den beiden letzten Kolonnen sind die Indizes der Flächen und die mit ihnen aus der quadratischen Form berechneten Werte von $\sin^2 \vartheta/2$ aufgeführt. Wie man sieht, lassen sich alle Linien durch die quadratische Form wiedergeben. Die Zahl der CH_2O-Teilchen auf einer Kante der Zelle beträgt 9, sie steht im Zusammenhang mit der gefundenen trigonalen Symmetrie. Die notwendigen Bedingungen für die richtige Wahl des EK. sind also erfüllt. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß zwei in einem gewissen Temperaturintervall stabile Modifikationen bestehen sollten, daß also nicht die sämtlichen Reflexe zu einer einzigen Kristallform gehörten. Ich habe diese Möglichkeit dadurch geprüft, daß ich zwei Diagramme verglich, von denen das eine mit einer zwei Tage lang auf 90° erhitzten Substanz (α-Polyoxymethylen) bei derselben Temperatur in der Kamera, das andere mit eisgekühlter Substanz in eisgekühlter Kamera aufgenommen waren. Sie erwiesen sich als vollkommen identisch. Es wurden auch noch andere Elementarkörper probiert, aber mit keinem ließ sich eine vollständige Einordnung aller Reflexe erreichen. Betrachtet man die chemische Verwandtschaft zwischen den Nieder- und den Hochpolymeren, so kommt man zu dem Schluß, daß in den Hochpolymeren die CH_2O-Gruppen genau so aneinandersitzen, wie dort, was sich auch aus der Ähnlichkeit der Gitter schließen läßt. Die früher gefundene Länge einer CH_2O-Gruppe (1,9 bis 2,0 Å), und ihr Verhältnis zur Identitätsperiode des CH_2O-Gitters ($17,35 = 9 \cdot 1,93$ Å) bestätigt das.

Wir bekommen also für die Molekülfäden das Bild, daß sie dreizählige Schraubenachsen darstellen, in denen jeder Schraubengang aus 9 aneinander gereihten CH_2O-Gruppen besteht. Man kann unter dieser Voraussetzung die Intensität der Prismenflächen unter mehreren voneinander verschiedenen Annahmen berechnen. In allen Fällen erhält man bloß dann eine befriedigende Wiedergabe der Intensitätsverhältnisse (z. B. 110 sehr stark, 220 sehr schwach), wenn man langgestreckte

$$\sin^2 \vartheta/2 = (98{,}8\, h^2 + 296{,}4\, k^2 + 19{,}6\, l^2) \cdot 10^{-4}$$

Nr.	Int.	Millimeter	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$ beobachtet		$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	hkl.
0	st	27,6	10,32	0,1791	—	—	—	β-Linie
1	sst	30,6	11,45	0,1985	394	395	395	(200) = (110)
2	m	41,5	15,52	0,2675	716	—	—	β Linie
3	st	46,2	17,29	0,2972	883	882	885	(205) = (115)
4	m	53,8	20,16	0,3447	1188	1190	1185	(020) = (310)
5	m	58	21,72	0,3700	1369	—	1352	(023) = (313) β-Linie
6	s	61,0	22,8	0,3875	1501	1506	1498	(024) = (314)
7	ss	62,8	23,5	0,3987	1589	1590	1580 1587	(400) = (220) (009)
8	st	64,7	24,22	0,4100	1681	1675	1675	(025) = (315)
9	ss	66,5	24,9	0,4210	1772	1760	1757	(403) = (223)
10	s	69,2	25,9	0,4368	1908	1900	1894	(404) = (224)
11	s	70,7	26,48	0,4450	1989	1982	1982	(209) = (119)
12	st	72,4	27,08	0,4550	2070	2075	2070	(405) = (225)
13	m	79,5	29,77	0,4965	2465	2440	2440	(028) = (318)
14	ss	85,0	31,8	0,5270	2777	2775	2765	(420) = (130) = (510)
15	s	86,5	32,4	0,5358	2870	2860	2835?	(408) = (228)
16	ss	88,0	32,95	0,5439	2958	2960	2945	(423) = (133) = (513)
17	ss	91,0	34,1	0,560	3136	3136	3080	(424) = (134) = (514)
18	s	93,1	34,9	0,572	3272	3265	3255	(425) = (135) = (515)
19	s	97,7	36,6	0,596	3554	3545	3557	(600) = (330)
20	s	100,6	37,6	0,610	3727	3730	3733	(603) = (333)
21	s	105,5	34,45	0,635	4039	4060	4033 4040	(428) = (138) = (518) (605) = (335)
22	s	112,7	42,1	0,670	4490	—	4420	(015)
23	s	116,1	43,5	0,688	4740	—	4740	(040) = (620)
24	s	119,0	44,6	0,707	4931	—	4916	(043) = (623)
25	ss	122,2	45,7	0,715	5122	—	5144?	(609) = (339)
26	ss	122,9	45,9	0,718	5155	—	5135	(240) = (710) = (530)
27	ss	125,4	46,9	0,730	5329	—	5311	(243) = (713) = (533)
28	ss	137,5	51,4	0,781	6107	—	6095	(247) = (717) = (537)
29	ss	140,1	52,45	0,793	6289	—	6320	(800) = (440)
30	ss	141,3	52,8	0,798	6344	—	6350	(0018)
31	ss	143,3	53,6	0,805	6480	—	6508	(803) = (443)
32	m	147	55,2	0,821	6700	6730	6710	(2018) = (1118)
33	ss	161,5	60,4	0,869	7560	—	7510	(150) = (910) = (820)

Anmerkung: Die Zahlen in der siebenten Spalte wurden an Aufnahmen in einer Kamera mit anderm Durchmesser erhalten. — Die dritte und fünfte Schichtlinie ist bevorzugt. Das starke Auftreten der Basisfläche (0018) (vgl. Fig. 15, Taf. IV) erklärt sich daraus, daß diese Flächen den Abstand des C-Atoms vom O-Atom als Netzebenenabstand besitzen, man muß dabei bedenken, daß das Reflexionsvermögen der O-Atome und der CH_2-Gruppen ungefähr gleich ist.

CO-Ketten annimmt, in denen die C- und O-Atome nur wenig seitlich aus der Mittellinie herausgehen. Dasselbe läßt auch schon die Zahl 1,9 Å vermuten, denn nach unserer Kenntnis der Atomradien ist 2,2 die größte Länge, die eine CO-Gruppe annehmen kann. Diese Struktur ist auch die einzige, die die chemischen Tatsachen erklärt. Es wäre aber verfrüht, ein genaueres Bild der Molekülfäden zu gewinnen zu suchen, ehe nicht durch richtige Schichtlinienaufnahmen die Indizes der einzelnen Flächen vollkommen sichergestellt sind.

Zusammenfassung und Schluß

1. Die kristallographischen Verhältnisse von Polymerisationsprodukten des Formaldehyds werden beschrieben.

2. Die Gleichheit der Pulverdiagramme der verschiedenen Modifikationen wird nachgewiesen.

3. Es wird festgestellt, daß die Niederpolymeren Molekülgitter bilden, und daß bei den CH_2O-Diacetaten das Molekül (gemessen durch die Netzebenenabstände der Basisebenen) in gleichmäßiger Weise um etwa 1,9 Å mit fortschreitendem Polymerisationsgrad wächst. Diese Länge wird auf andere Weise bei den Dimethyläthern wiedergefunden. Der EK. ist pseudotrigonal.

4. Auf die Ähnlichkeit des Gitterbaues der Nieder- und Hochpolymeren wird hingewiesen.

5. An Gemischen niedrigpolymerer Produkte wird gezeigt, daß sich bei ihnen keine Mischkristalle bilden, hier kristallisieren immer gleichlange Moleküle zusammen.

6. Dagegen ergeben Gemische der hohen Diacetate dasselbe Diagramm wie die Hochpolymeren, sie geben kein Molekulargitter, es fügen sich also Moleküle von verschiedenen Längen aneinander.

7. Der EK. des Polyoxymethylens wird angegeben.

Die Anwendung dieser Ergebnisse auf die Chemie der hochmolekularen Naturstoffe war von vornherein erwünscht und beabsichtigt. Man kann nach Staudingers Vorstellung den polymeren Formaldehyd als „Modell“ für die Zellulose ansehen und auch sie als Polymerisationsprodukt eines unbekannten Grundkörper auffassen. In der Tat scheint die Parallelität vieler physikalischer und chemischer Eigenschaften auf eine vorhandene Verwandtschaft hinzudeuten. Der nächste Schritt wäre die Untersuchung von Substanzen mit komplizierterem, aber noch bekanntem monomeren Grundkörper. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchungen muß man annehmen, daß in dem Gitter des $(CH_2O)_x$ die Gitterkräfte in *einer* Richtung den Charakter chemischer Kräfte besitzen und so die langen Moleküle bilden. Bei einem komplizierteren Grundkörper könnten wohl auch nach verschiedenen Richtungen chemische Bindungen wirken, so daß der ganze Kristallit als Molekül aufzufassen wäre.

Zum Schluß danke ich Hrn. Professor H. **Staudinger** und vor allem meinem verehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat G. **Mie** für die Anregung zu dieser Arbeit und das ständige Interesse an ihrem Fortgang. Besonderen Dank schulde ich der Kaiser Wilhelms-Gesellschaft und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten.

Freiburg i. Br., Physik. Institut der Universität, Juli 1927.

(Eingegangen 11. August 1927)

4. *Über den Wirkungsquerschnitt der Edelgase Ar, Ne, He gegenüber langsamen Elektronen;*

von Ernst Brüche

Unter Mitarbeit

von Dorothee Lilienthal und Käte Schrödter

Inhalt: Meßzweck. — 1. Resultate der Messungen. — 2. Vergleich mit der Literatur. — 3. Vereinheitlichung der Zweikäfig-Wirkungsquerschnittsmessungen. — 4. Bedeutung der Meßresultate für „Wirkungsquerschnitt und Molekülbau“. — Zusammenfassung.

Meßzweck

Die Edelgase Ar, Ne und He, an denen der Ramsauereffekt entdeckt wurde, sind von allen Gasen am häufigsten in ihrem Querschnittsverlauf untersucht worden.[1]

Wenn wir trotzdem eine Neudurchmessung dieser Gase vorgenommen haben, so geschah das, weil die kürzlich[2] angegebene erprobte Meßmethodik für die magnetische Kreisapparatur es erlaubt, eine Querschnittskurve mit sehr vielen Einzelpunkten geringer Streuung eng zu belegen und so die Kurven auf eine höhere Genauigkeit zu bringen.[3]

1. Resultate der Messungen

Die Messungen wurden mit derjenigen Kreisapparatur und Meßmethodik durchgeführt, welche in der vorhergehenden Arbeit zur Durchmessung anderer Gase benutzt worden war. Bezüglich aller Einzelheiten, im besonderen der kombinierten Verwendung von Ein- und Zweikäfigmessungen und der Ableitungsmethode vergleiche man diese Arbeit.

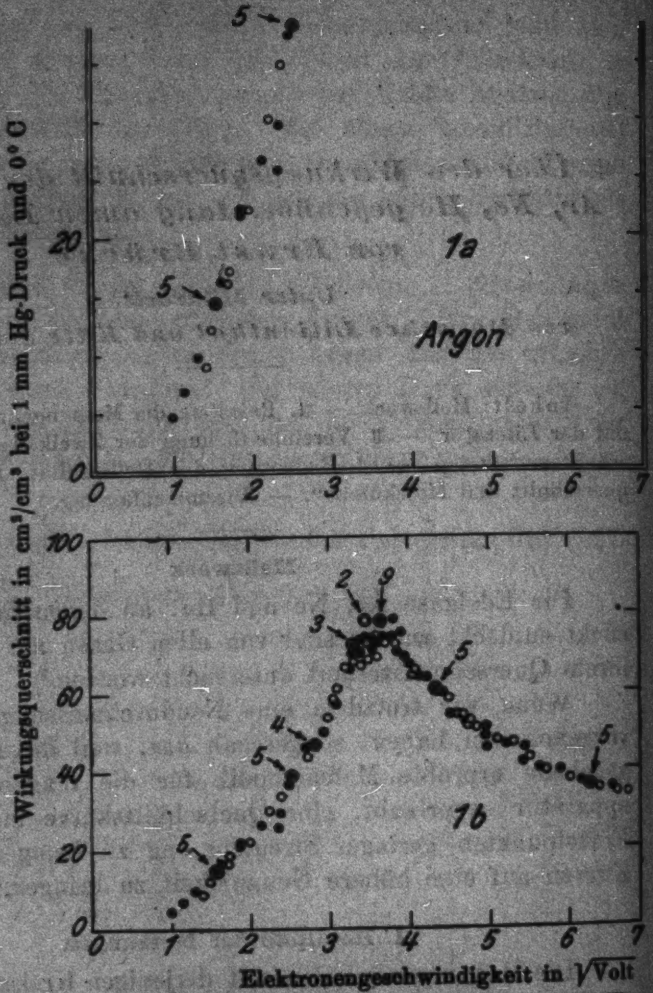
Ebenso wurden wieder, um von vornherein alle diejenigen

---

[1] Literaturzusammenstellung der Untersuchungen an den Edelgasen Ar, Ne, He vgl. S. 583.

[2] E. Brüche, Ann. d. Phys. 83. S. 1065. 1927; 82. S. 912. 1927.

[3] Über ein spezielles Ziel vgl. S. 289. Anm. 1.



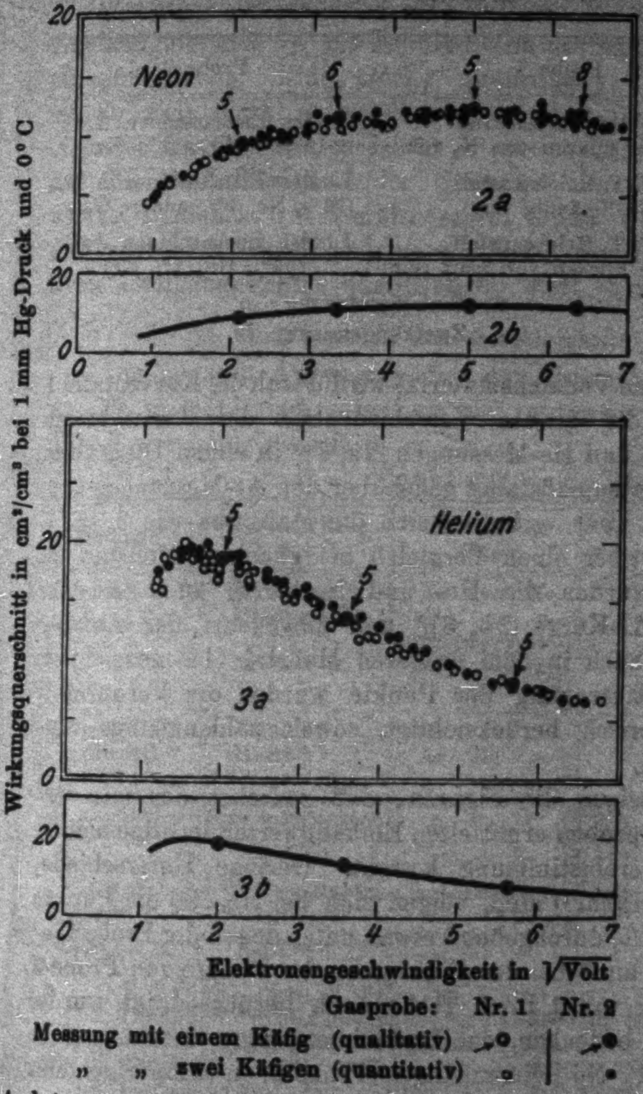
Wirkungsquerschnittsmessungen an Ar, Ne, He.
Ergebnisse dieser Arbeit
(Gegenüber den einfach umrandeten Figuren haben die doppelt umrandeten Figuren einen auf das Dreifache gedehnten Ordinatenmaßstab)

Kurve

Fehler auszuscheiden, die durch Unreinheiten der Gase hätten bedingt sein können, stets zwei Proben verschiedener Herkunft[1])

---

[1]) Wir möchten auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Holborn von der Techn. Reichsanstalt sowie der Lindes Eismaschinen A.-G. und der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron für das große Entgegenkommen bei der Überlassung der Edelgase unseren besten Dank aussprechen.



atel 1

benutzt. Die auf folgender Seite abgedruckte Tab. 1 gibt die Übersicht über Herkunft und Reinheit der Gase sowie über die Punktzeichen für die Eintragung in die Schaubilder.

Auf die Zweikäfigpunkte ist durch Pfeil besonders hingewiesen. Die an den Pfeilen stehenden Zahlen geben an, aus wieviel Einzelmessungen der Punkt als Mittelwert gewonnen wurde.

Tabelle 1

	Probe 1	Probe 2
Ar	Griesheim-Elektron (bis auf Spuren von N_2 rein)	Lindes Eismaschinen A.-G. (99,8 % Ar, 0,2 % Ne)
Ne	P.-T. Reichsanstalt (vollständig rein)	Lindes Eismaschinen A.-G. (99 % Ne, 1 % andere Gase)
He	P.-T. Reichsanstalt (bis auf Spuren von Luft rein)	Lindes Eismaschinen A.-G. (99 % He, 1 % Ne)

● Einkäfigmessung ○
◉ Zweikäfigmessung ◎

Das gesamte Versuchsmaterial wird durch die Kurventafel 1 gegeben. Bei der großen Verschiedenheit der Kurvenhöhen wurden die Ne- und He-Messungen (2a, 3a) in einem Diagramm größeren Ordinatenmaßstabes gegenüber den Ar-Messungen (1b) dargestellt und zwar verhalten sich die Maßstäbe wie 3 zu 1. Um außerdem aber einen Vergleich bei gleichem Maßstab zu ermöglichen, wurden die He- und Ne-Kurve auch in dem Maßstab der Ar-Kurve (2b, 3b) und umgekehrt der Anstieg der Ar-Kurve auch in dem größeren Maßstab (1a) gezeichnet.

Bei der Eintragung der Punkte wurden die Verunreinigungen rechnerisch berücksichtigt, soweit zahlenmäßige Angaben vorlagen.

Erstens zeigen die Figuren, daß zwischen den mit verschiedenen Gasproben ermittelten Einkäfigwerten im allgemeinen praktische Übereinstimmung besteht. Geringe Unterschiede, die gerade merkbar[1]) sind, zeigen sich bei He, wo die Punkte der Gasprobe 2 (○) durchgehend etwas unter denen der Probe 1 (●) liegen. Wenn auch bei der Eintragung der Punkte von Probe 2 der Ne-Gehalt von 1 Proz. rechnerisch berücksichtigt wurde, so ist doch zu bedenken, daß Luftbeimengungen in erhöhendem Sinne (Probe 1), Ne-Beimengungen (Probe 2) in erniedrigendem Sinne wirken.

---

[1]) Eine besonders bei kleinen Geschwindigkeiten (zwischen 1 und 2 $\sqrt{\text{Volt}}$) sehr deutlich höhere Lage der Punkte zeigte eine Gasprobe 1, welche schon vor einigen Jahren geöffnet und inzwischen viel benutzt worden war. Da hieraus auf eine Verunreinigung etwa durch Spuren von Luft (N_2-Maximum bei 1,6 $\sqrt{\text{Volt}}$!) zu schließen war, wurden die mit diesem Gase erhaltenen mehr als 50 Punkte verworfen. Für die hier mitgeteilten Messungen wurde ein neues Gefäß benutzt.

Zweitens ist zu erkennen, daß die Werte der Ein- und Zweikäfigmethode — bis auf die Stelle des Ar-Maximums (?) — zusammenfallen. Eine solche quantitative Übereinstimmung ist an sich nicht notwendig, wie früher im einzelnen auseinander gesetzt worden ist.[1] Ist sie vorhanden, so läßt sie auf die Einflußlosigkeit der Gase auf den lichtelektrischen Effekt schließen. Weiterhin ergibt diese Übereinstimmung, daß auch den Einkäfigwerten unterhalb des letzten quantitativen Zweikäfigpunktes quantitativer Wert zuzusprechen ist.

2. Vergleich mit der Literatur

Die neueren Arbeiten[2] über den Querschnittsverlauf von Ar, Ne und He sind, soweit sie hier interessieren, in folgender Tab. 2 zusammengestellt:

Tabelle 2

Methode	Untersuchung von	Untersuchte Gase	Bemerkg. z. Methode (Käfigzahl)
Magnet. M.	Ramsauer[3]	Ar Ne He	2 } Ein Kreisbogen
	Beuthe[4]	Ar — — (einzelne Punkte)	2 }
	Brode[5]	Ar — He	1 Bezug auf die Gesamtemission
Lenard-M. (direkt)	Brüche[6]	Ar — —	2
	Hertz[7]	Ar Ne —	1 Vergleich zweier Gase
(in abgeänderter Åkessonart)	Minkowski-Sponer[8]	Ar Ne He	(1) } Nur Schlüsse auf den voraussichtlichen Kurvenverlauf
	Glockler[9]	Ar — He	(1) }
Unterhalb des hier hauptsächlich interessierenden Bereiches von 7 bis 1 $\sqrt{\text{Volt}}$:			
Magnet. M.	Ramsauer[10]	Ar — He (einzelne Punkte)	2 Zwei Kreisbogen
Lochkugel-M.	Rusch[11]	Ar Ne —	1

---

[1] E. Brüche, Ann. d. Phys. 82. S. 935. 1927; 83. S. 1071. 1927.

[2] Bezüglich der hier fortgebliebenen Messungen Hrn. H. F. Mayers an Ar und He vgl. man die ausführliche Diskussion bei E. Brüche, Ann. d. Phys. 83. S. 1065. 1927, im Abschnitt 10 S. 1097.

[3] C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 66. S. 646. 1921.

[4] H. Beuthe, Dissert. Greifswald, 1926.

[5] R. B. Brode, Phys. Rev. 25. S. 636. 1925.

[6] E. Brüche, Ann. d. Phys. 81. S. 537. 1926.

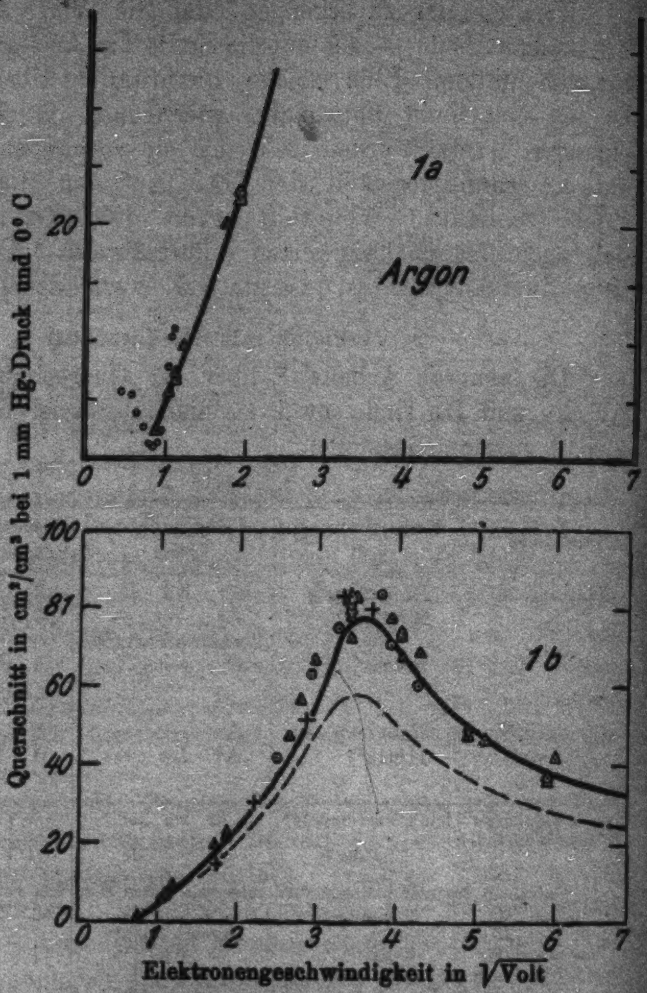
[7] G. Hertz, Proc. Amsterdam. Acad. 25. S. 90. 1922; Physica 2. S. 87 1922.

[8] R. Minkowski u. H. Sponer, ZS. f. Phys. 18. S. 399. 1923.

[9] G. Glockler, Proc. Nat. Acad. Amer. 10. S. 155. 1924; 11. S. 74. 1925.

[10] C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 513. 1921.

[11] M. Rusch, Phys. ZS 26. S. 748. 1925.



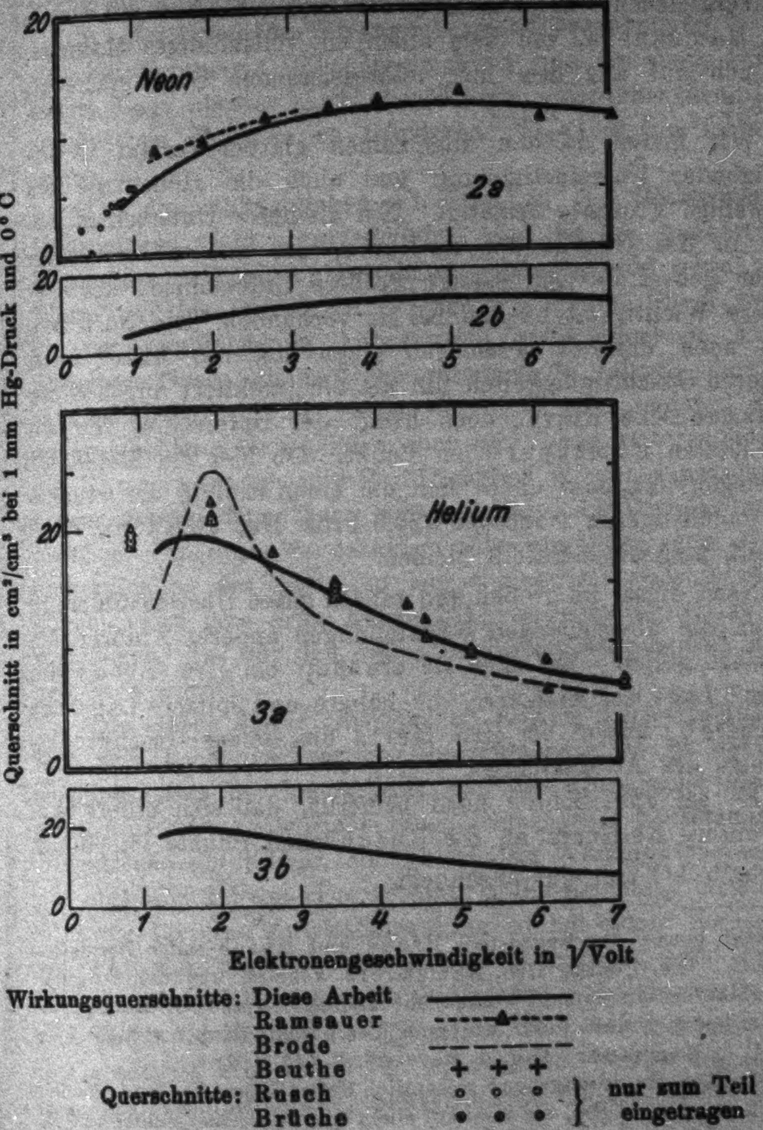
Querschnittsmessungen an Ar, Ne, He.

Literaturvergleich.

(Gegenüber den einfach umrandeten Figuren haben die doppelt umrandeten Figuren einen auf das Dreifache gedehnten Ordinatenmaßstab)

Kurve

Soweit diese Arbeiten zu direkten quantitativen Punkten und Kurven führten, sind sie in Kurventafel 2, die die neuen Kurven unter Fortlassung der Einzelpunkte enthält, aufgenommen



Tafel 2

worden.1) Bezüglich der Maßstäbe gilt das gleiche wie bei Kurventafel 1.

---

1) Die Kurven bzw. Punkte der Herren **Beuthe**, **Brode** und **Rusch** werden aus den Figuren der betreffenden Veröffentlichungen

Vergleichen wir zunächst unsere neuen Kurven mit denen Hrn. **Ramsauers**, von dem allein ein vollständiges Material, das sich auf alle drei hier interessierenden Gase erstreckt, vorliegt.

Wir finden da den allgemeinen glatten Verlauf in befriedigender Übereinstimmung und auch die Höhenlage bis auf wenige Prozente bestätigt. Ein kleinerer Unterschied besteht in des Gestalt der Ar-Kurve, die unsere Messungen spitzer geben. — Der einzige größere Unterschied, der besondere Wichtigkeit hat, ist bei Ne vorhanden. Die Ne-Kurve zeigt nach unseren Messungen einen steileren Abfall nach kleineren Geschwindigkeiten hin als die punktiert angedeutete **Ramsauersche** Kurve; doch hängt der Unterschied nur an dem letzten **Ramsauerschen** Punkt. Ob hier ein Meßfehler vorgelegen hat, oder ob es sich um einen Einfluß der wesentlich ungünstigeren Gasprobe (23,5 Proz. He, 76,5 Proz. Ne)[1]) handelt, mag dahingestellt bleiben.

Nach dieser im großen und ganzen guten Übereinstimmung können die abweichenden Feststellungen anderer Autoren als widerlegt gelten. Es seien da erwähnt: bei Hrn. **Brode** die tiefere[2]) Lage der Ar-Kurve, die höhere und spitzere Lage der He-Kurve[3]), ferner bei Hrn. **Hertz** die tiefere Geschwindigkeitslage des Ar-Maximums.

Es sei zum Schluß noch bemerkt, daß sich unsere Ar- und unsere Ne-Kurve an die **Ruschschen** Punkte im Gebiet unterhalb 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ gut anschließt.

---

möglichst genau übertragen (bei **Brode** und **Rusch** unter Reduktion auf 0° C). Die Punkte Hrn. **Ramsauers** konnten aus den Originalkurvenblättern entnommen werden, die uns Hr. **Ramsauer** freundlichst zur Verfügung stellte, wofür wir auch hier bestens danken möchten.

[1]) C. **Ramsauer**, Ann. d. Phys. **66**. S. 549. 1921.

[2]) Über die durchgehend wesentlich tiefere Lage aller **Brodeschen** Kurven (Ausnahme He), die wohl auf einen systematischen Fehler zurückzuführen ist, vgl. man E. **Brüche**, Ann. d. Phys. **81**. S. 557. 1927. Anm. 1; **83**. S. 1097. 1927.

[3]) Bemerkt sei an dieser Stelle, daß unsere He-Messungen im Anfangsgebiet nicht ganz abgeschlossen sind, weswegen die Kurve im Gegensatz zu der des Ar und Ne auch nicht bis 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ reicht. Bedingt ist diese Unvollständigkeit durch eine Beschädigung der Apparatur, deren Beseitigung längere Zeit in Anspruch genommen hätte.

3. Vereinheitlichung der Zweikäfig-Wirkungsquerschnittsmessungen

Bei genauerem Höhenvergleich ist eine um einige Prozent tiefere Lage unserer sämtlichen Kurven gegenüber den Ramsauerschen Punkten zu bemerken. Das hat im folgenden seinen Grund:

Da die maßgeblichen Flugstrecken der Elektronen im Meßkästchen nicht scharf definiert sind, ist der Auswertungsfaktor der mit einer Querschnittsmeßapparatur gewonnenen Werte nur bis auf einige Prozent festlegbar. Daher werden die mit verschiedenen Apparaturen aufgenommenen Kurven desselben Gases kleine Höhenunterschiede zeigen, ohne daß es möglich ist, sich zugunsten der einen oder anderen Kurve zu entscheiden. Es ist daher auch nicht ohne weiteres möglich, die Ramsauerschen und Brücheschen Wirkungsquerschnittskurven verschiedener Gase bezüglich ihrer Absoluthöhe zu vergleichen. Um diese — natürlich sehr wünschenswerte — Vereinheitlichung des gesamten Kurvenmaterials durchführen zu können, wird man einen Kurvenhöhenvergleich derjenigen Gase vornehmen, die mit den *beiden* benutzten Apparaturen durchgemessen wurden.

Die Größe dieser Unsicherheit in dem Auswertungsfaktor läßt sich leicht rechnerisch überschlagen. Da in dem Absorptionsgesetz der Querschnitt und die Flugstrecke als Produkt auftreten, entspricht einer fehlerhaften Einsetzung der Flugstrecke um 1 Proz. ein fehlerhafter Wert des Querschnitts um ebenfalls 1 Proz. Der gesamte in die Rechnung eingehende Flugweg für eine Zweikäfigmessung ist bei einem Kreisradius von 11,6 mm, wie ihn unser Meßkästchen hatte, rund 18 mm. Nimmt man die Unsicherheit infolge des undefinierten Anfangs und Endes der Käfige zu 0,5 mm an, das sind rund 2,8 Proz. der gesamten Flugstrecke, so ist auch der Auswertungsfaktor, d. h. die Absoluthöhe der ganzen Kurve bis auf diesen Betrag unbestimmt.¹)

---

1) Frei von dieser Unbestimmtheit ist die methodisch sehr elegante Anordnung von Hrn. H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **64**. S. 451. 1921, bei der der Auffangkäfig um eine genau meßbare Länge verschoben wird und nur diese Länge als maßgebliche Flugstrecke in die Rechnung eingeht. — Über den gleicher Kunstgriff vgl. auch Franck u. Hertz, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **15**. S. 373. 1913.

Um diesen Umrechnungsfaktor zwischen dem gesamten Material der Ramsauerschen und Brücheschen Messungen:

Ramsauer	X	Kr	Ar	Ne	He	(H_2)	(N_2)	.	(CO_2)	.	.	.	.
Brüche	.	.	Ar	Ne	He	H_2	N_2	O_2	CO_2	CO	CH_4	N_2O	NO

zu erhalten, sind in folgender Tabelle die Kurvenhöhen der beiderseits vollständig untersuchten Gase Ar, Ne und He zusammengestellt:

Tabelle 3

	Ramsauer	Diese Arbeit	Quotient
Ar	82	77,5	1,058
Ne	12,9	12,5	1,032
He	21,1	19,5	1,082
		Mittel:	1,057

Der Unterschied im Auswertungsfaktor beträgt danach im Mittel rund 6 Proz.

Nimmt man zum Zwecke der Vereinheitlichung an, daß der richtige Wert in der Mitte liegt, so würden also alle Brücheschen und auch die hier gegebenen Kurven um rund 3 Proz. zu erhöhen sein[1], während die Ramsauerschen Kurven entsprechend um rund 3 Proz. zu erniedrigen wären.

4. Bedeutung der Meßresultate für „Wirkungsquerschnitt und Molekülbau“

Bei der vorhergehenden Arbeit unter dem Titel: Wirkungsquerschnitt und Molekülbau[2]) wurden die bisher untersuchten Gase in Gruppen nach äußerer Ähnlichkeit eingeteilt, wobei sich zeigte, daß die Gase einer Gruppe durch ähnliche physikalische Eigenschaften und gleiche Anzahl von „Außenelektronen“ ausgezeichnet waren. Es waren hierbei zwei Fragen in der Schwebe geblieben, die sich auf Ne und He bezogen.

Eine besondere Gruppe bildeten in diesem Zusammenhange die schweren Edelgase Ar, Kr, X mit acht Außenelektronen.

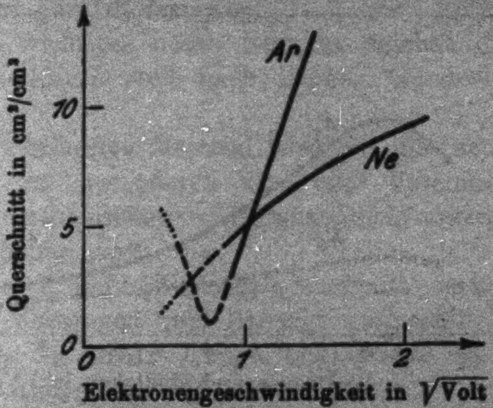
---

[1] Durch diese Feststellung bzw. Annahme wird übrigens auch die Übereinstimmung zwischen den nach verschiedenen Methoden ermittelten Brücheschen Kurven von H_2 und N_2 günstiger, als es damals den Anschein hatte. Vgl. Ann. d. Phys. 82. S. 940. 1927.

[2] E. Brüche, Ann. d. Phys. 83. S. 1065. 1927.

Fraglich war nach dem älteren Kurvenmaterial, ob auch Ne in seiner Kurvenform dieser Gruppe zuzuordnen sei, der es auf Grund seiner Zahl von acht Außenelektronen zugehören sollte.

Als Hauptschwierigkeit für die Zuordnung des Ne zur Ar-Gruppe wurde nicht das weit flachere Maximum, sondern der nach Hrn. **Ramsauers** Messungen andersartige — fast horizontale — Endverlauf im Gegensatz zu dem steilen Abfall der schweren Edelgase angesehen. Vorliegende Untersuchung[1] hat nun in Übereinstimmung mit Hrn. **Ruschs** Messungen ergeben, daß sich das Ne an der unteren Untersuchungsgrenze dem Verlauf der schwereren Edelgase anzuschließen scheint. Fig. 3 verdeutlicht das noch besonders. Es sind in der Figur unsere absteigenden Äste von Ne und Ar eingezeichnet und durch die **Ruschschen** Messungen weitergeführt, wobei die Auftragung, wie stets, über $\sqrt{\text{Volt}}$ geschah (vgl. auch die Originalpunkte in Kurventafel 2). Ob die Unterschiede, die unterhalb 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ durch die Figur angedeutet werden, reell sind bzw. ob die Ne-Kurve dicht an der Achse nicht doch noch ansteigt — wie



Vermutlicher Verlauf der Querschnittskurve von Ar und Ne

Die **Ruschschen** Messungen ··· — — —
angeschlossen an die
Ramsauer-Brücheschen Messungen ————

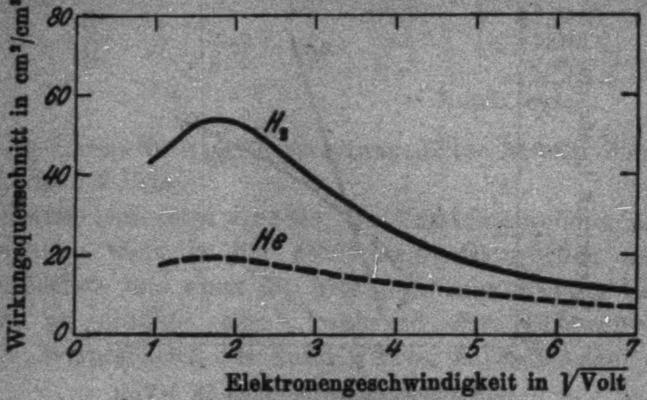
Fig. 3

---

[1] Gerade die oben geschilderte spezielle Schwierigkeit bei Ne war der eigentliche Anlaß zu vorliegender Arbeit, die dann auch auf die Gase He und Ar ausgedehnt wurde.

es die Ruschschen Messungen durchaus zulassen —, kann nicht entschieden werden, bevor nicht weitere Messungen in diesem schwer zugänglichen Gebiet vorliegen.

Bei He glaubten wir zu Beginn der Untersuchung ebenfalls Abweichungen gegenüber den älteren Messungen feststellen zu sollen, wie es in der vorhergehenden Arbeit erwähnt wurde.1) Doch haben sich diese Unterschiede, bei deren Bestätigung die Zusammenfassung von He und H_2 zu einer Gruppe unmöglich gewesen wäre, als die Wirkung von N_2-Verunreinigungen herausgestellt.2) Da die endgültige Kurve, die mit reinem Gase gewonnen wurde, den bekannten Verlauf ohne irgendwelche Besonderheiten zeigt, ist ähnlicher Kurvenverlauf bei He und H_2 in dem untersuchten Bereich sichergestellt. Die beiden Kurven sind in Fig. 4 3) zusammen aufgetragen.



Kurven der H_2-Gruppe

Fig. 4

Ist die Ähnlichkeit der Kurven mehr als rein zufällig, so würde das bedeuten, daß die beiden Gase zu einer Gruppe gehören und daß für das Feld, welches die vorbeifliegenden Sondenelektronen beeinflußt, im wesentlichen die *beiden Elektronen* des Moleküls maßgebend sind. Von ihnen wäre dann eine ähnliche Anordnung und ähnliche Art des Umlaufs zu

---

1) Vgl. E. Brüche, Ann. d. Phys. 83. S. 1107. 1927.

2) Vgl. S. 282. Anm. 1.

3) Gegenüber den Originalkurven um 8 Proz. erhöht, entsprechend den Betrachtungen des Abschnitts 3.

vermuten. Daß die Kernzahl für die Kurven nicht von maßgeblichem Einfluß ist, wäre nach den neueren Vorstellungen über den trotz verschiedener Kernzahl ähnlichen Aufbau von H_2 und He verständlich, kann doch das H_2-Molekül geradezu als „Pseudoedelgasatom mit He-ähnlichem Bau“ aufgefaßt werden.[1])

Zusammenfassung

1. Mit der magnetischen Kreismethode werden unter Anwendung der früher erprobten Veränderungen die Wirkungsquerschnittskurven von Ar, Ne und He mit aller zurzeit erreichbaren Sorgfalt festgelegt.

2. Als wichtiges neues Resultat ergeben die Messungen, daß die Ne-Kurve steil nach kleinen Geschwindigkeiten zu abfällt.

3. Das bisherige Material wird mit den neuen Messungen verglichen, im besonderen wird eine Vereinheitlichung der Wirkungsquerschnittskurven durchgeführt, soweit sie mit zwei Käfigen erhalten sind.

4. Zur Frage „Wirkungsquerschnitt und Molekülbau“ liefern die Messungen zwei Beiträge. Einerseits wird die Zuordnung des Ne zur Ar-Gruppe, andererseits die Bildung einer H_2-Gruppe ermöglicht.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, im August 1927.

---

1) Vgl. dazu: H. G. Grimm, Handb. d. Physik (Geiger-Scheel) 24. Abschnitt 26. S. 510/511 u. Abschnitt 28. S. 523/524, wo auch die weitere Literatur angegeben ist.

(Eingegangen 12. August 1927)

5. *Über die Beugung des Lichtes an Stahlschneiden;*

von Felix Jentzsch

(Hierzu Tafel V bis VII)

Es ist seit über 40 Jahren aus den Arbeiten von Gouy[1], W. Wien[2] und Maey[3] bekannt, daß das an Metallschneiden gebeugte Licht polarisiert ist und daß besonders bei großen Beugungswinkeln sehr starke Phasenverschiebungen auftreten. Experimentelle Beobachtungen über diese Erscheinungen scheinen seit jener Zeit nicht wieder angestellt zu sein, wenn man von einer Arbeit von Kalaschnikoff[4] absieht, der sich aber darauf beschränkte, die Gültigkeit der sog. strengen Lösung des Beugungsproblems an einer Halbebene von Sommerfeld nachzuprüfen. Da diese Theorie die beugende unendlich dünne Halbebene als vollkommen schwarz oder als vollkommen spiegelnd voraussetzt, kann sie augenscheinlich über etwaige Materialeinflüsse nichts aussagen. Außerdem ist natürlich eine mathematische Halbebene nicht zu realisieren. Das gleiche gilt für den vollkommen schwarzen oder vollkommen spiegelnden Keil, für den ebenfalls die Lösung des Beugungsproblems nach der Sommerfeldschen funktionentheoretischen Methode vorliegt.[5] Denn auch die schärfste Schneide ist in Wirklichkeit stets etwas abgerundet und man kann den Krümmungsradius nicht klein gegen die Wellenlänge herstellen.

Aus den Reicheschen Rechnungen ergibt sich übrigens kein Unterschied zwischen dem Keil und dem unendlich dünnen Schirm (Halbebene), so daß es demnach auf die Form des Schirmes *im wesentlichen* nicht ankommt. Die Kante wird dabei als mathematisch scharf vorausgesetzt.

---

[1] G. Gouy, Compt. rend. **96**. S. 697. 1883; **98**. S. 1578 1884; **100**. S. 977. 1885; Ann. chim. phys. **8**. S. 145—192. 1886.

[2] W. Wien, Berl. Ber. S. 817. 1885; Wied. Ann. **28**. S. 117 bis 130. 1886.

[3] E. Maey, Wied. Ann. **49**. S. 69—104. 1893.

[4] A. Kalaschnikoff, Journ. d. Russ. Phys. Ges. **44**. S. 137. 1912.

[5] F. Reiche, Ann. d. Phys. **37**. S. 131—156. 1912; A. Wiegrefe, Ann. d. Phys. **39**. 449—484. 1912.

Wiegrefe findet, daß bei zunehmender Rundung der Kante Färbungen auftreten müssen, erwähnt aber nichts von elliptischer Polarisation. Schachenmeier[1]) glaubt gezeigt zu haben, daß eine elliptische Polarisation des gebeugten Lichtes aus der Theorie auch dann folge, wenn der Schirm als absoluter Leiter vorausgesetzt wird. Sie wäre also im wesentlichen eine Wirkung der Schirm*form*. Bei ihm ist natürlich von Dispersion keine Rede.

Ein ganz anderer Weg zur theoretischen Behandlung besteht in einer Transformation der Maxwellschen Grundgleichungen auf solche krummlinigen Koordinaten, daß der maßgebende Parameter entlang der Unstetigkeitsfläche konstante Werte hat, wobei man natürlich dem beugenden Schirm ohne weiteres auch eine endliche Leitfähigkeit zuschreiben kann. Für den Fall des parabolischen Zylinders hat P. S. Epstein[2]) solche Rechnungen ausgeführt, doch sind sie anscheinend bisher noch nicht experimentell geprüft worden. Für die üblichen Beugungskanten ist das auch nicht möglich, da die Epsteinsche Lösung nur für sehr kleine Werte des Krümmungsradius ϱ konvergiert. Die Grenze der Brauchbarkeit liegt etwa bei $\varrho = \frac{\lambda}{\pi}$, d. h. im Optischen bei etwa $^1/_6\,\mu$.

§ 1

Ein experimenteller Vergleich der verschiedenen Theorien, von denen wohl die von Epstein das meiste Vertrauen verdient, scheitert nicht nur an der Unmöglichkeit, hinreichend kleine Krümmungsradien herzustellen, sondern vor allem auch an der Schwierigkeit, dieselben zu messen.

Immerhin seien einige Messungen mitgeteilt, wie sie an den schärfsten Stahlschneiden, die zu erhalten waren, angestellt wurden.

---

1) R. Schachenmeier, Ann. d. Phys. 45. S. 1109–1120. 1914.

2) P. S. Epstein, Über die Beugung an einem dünnen Schirm unter Berücksichtigung des Materialeinflusses. Münchener Diss. 1914; vgl. auch Encycl. d. math. Wiss. 5. Art. 24. S. 511–513. 1915.

Bei kleinen Beugungswinkeln stimmen alle Theorien untereinander und mit den Resultaten, wie sie die elementare Anwendung des Huygens-Kirchhoffschen Prinzips ergibt, überein. Bei größeren Beugungswinkeln werden die Intensitäten sehr bald so gering, daß die wünschenswerte, am besten für die beiden Komponenten getrennt durchzuführende Photometrierung des Intensitätsabfalls nicht mehr möglich ist. Auch eine photographische Photometrierung mit einem konzentrisch zur beugenden Kante gelegten Filmstreifen, was versucht wurde, erwies sich als nicht durchführbar, da störendes Nebenlicht nicht hinreichend ferngehalten werden konnte.

Man beschränkte sich also darauf, den Schwingungszustand des gebeugten Lichtes subjektiv bis zu möglichst großen Winkeln zu verfolgen. An scharfen, gut polierten Rasierklingen ist die relative Phasendifferenz zwischen E_e und E_p bei reinen Versuchsbedingungen so gering, daß, wenn das einfallende Licht linear polarisiert war, auch das gebeugte Licht linear erschien. Es genügte also mit einem einfachen Analysatornicol die Drehung der Polarisationsebene zu messen.

Wegen der Lichtschwäche der Erscheinung, wie sie aus der gewählten sauberen optischen Anordnung notwendig folgt, mußte auf Anwendung von Filtern verzichtet und im „weißen“ Licht einer Osram-Punktlichtlampe von 7,5 Amp. gearbeitet werden. Die Kohlenbogenlampe erwies sich als weniger geeignet. Denn die Auslöschungsstellung ist nicht so scharf, daß sie unmittelbar eingestellt werden konnte. Vielmehr mußte von beiden Seiten her auf Verdunkelung eingestellt und aus beiden Ablesungen das Mittel genommen werden. Wenn sich zwischen diesen beiden Einstellungen die Intensität der Lichtquelle veränderte, ergaben sich ungenaue Mittel. Bei der ruhig brennenden Punktlichtlampe fällt dieser Übelstand fort, so daß sie der an sich helleren Bogenlampe vorgezogen wurde. Ein weiterer Vorteil der Punktlichtlampe ist, daß sie in einem abgeschlossenen Raum brennt, also gänzlich staubfrei ist. Es ist nicht leicht, den „Staub“ der Kohlenbogenlampe ganz fern zu halten. Setzt er sich auch nur in minimalen Spuren an die Messerschneide, wirkt er stark depolarisierend und das an ihm gebeugte Licht überstrahlt das an der Kante gebeugte. Abgesehen von dem Staub, scheinen auch die gasförmigen Verbrennungsprodukte einer Kohlenbogenlampe (vielleicht durch Bildung großer Molekelhaufen) die Diffusion in der Atmosphäre stark zu vergrößern, wodurch der beobachtbare Intensitätsbereich wesentlich eingeengt wird, vgl. die Untersuchung von L. Weber[1]) über die Albedo des Luftplanktons.

Beobachtet wurde an einem gewöhnlichen Spektrometer, das hinter dem Kollineatorobjektiv und vor dem Fernrohrobjektiv je ein Nicol mit Teilkreis trug. Der beugende Schirm war auf dem Spektrometertisch so befestigt, daß seine Fläche senkrecht zur optischen Achse des Kollineators und seine Kante genau in der Drehachse des Fernrohrs lag, wovon man sich annähernd dadurch überzeugen kann, daß die Kante bei jeder Stellung des Fernrohrs mit dem Okularfadenkreuz zur Deckung kommt. Eine genauere Justierung ergibt sich, wenn man durch Reflexion an einem schwarzen Glasspiegel die horizontale Schwingungsebene des Analysators an seinem Teilkreis festlegt und dann dicht vor das Analysatornicol ein Kalkspatprisma setzt, dessen Achsen mit Hilfe des Nicols horizontal und vertikal orientiert wurden. Die beiden entstehenden Bilder der Kante müssen dann in allen Stellungen des Fernrohrs genau in einer Linie liegen. Bei der Beobachtung wurde das Kalkspatprisma wieder entfernt. Der Teilkreis des Polarisators wird dann in bezug auf den Analysator geeicht.

Auf die beugende Kante fiel sog. paralleles Licht auf. Das ist zwar außerordentlich viel lichtschwächer als die Anordnungen von Gouy und W. Wien, die die Kante in den Brennpunkt einer Linse brachten, aber bedeutend sauberer im Hinblick auf die Voraussetzungen der Theorie, die stets von ebenen Wellen ausgeht. Die verbleibende Neigung der ebenen Wellen gegeneinander sollte möglichst klein gemacht werden. Der Polarisator trug also auf beiden Seiten je eine kreisförmige Blende von 2 mm Durchmesser und der Spalt des Kollineators wurde durch ein kreisförmiges Loch von 1,3 mm Durchmesser ersetzt. Bei einer Brennweite der Kollineatorlinse von 290 mm errechnet sich daraus der volle Öffnungswinkel der beleuchtenden Strahlen zu 15′ maximal.[1] Je genauer die Schirmkante in die optische Achse fällt, um so weniger wird das von Einfluß sein. Das gebeugte Licht ergibt sich in allen Theorien als Zylinderwelle. Das Fernrohr wurde also stets auf der Beugungskante eingestellt. Es trug eine Öffnungsblende von 2 mm Durchmesser, die 100 mm von der Schirmkante entfernt war, so daß der aufgenommene Winkelbereich des gebeugten Lichtes maximal 1° 9′[2] betrug. Der Lichtschwäche wegen konnte er nicht kleiner gewählt werden.

---

[1]) L. Weber, Ann. d. Phys. 51. S. 427—449. 1916.

Beobachtet wurde an Stahlschneiden von guten Rasierapparaten. Versuche mit Mikrotommessern ergaben, daß sie nicht schärfer sind. Auch eigene Schleifversuche nach verschiedenen Methoden führten nicht weiter, wenn man die Güte der Schneide nicht nach der Schneidefähigkeit, sondern nach dem optischen Verhalten beurteilt. Ein sehr gut schneidendes Messer weist nämlich stets auch viele Zacken auf — gerade ihretwegen schneidet es gut —. Diese aber wirken genau wie Staubpartikel depolarisierend, unter Umständen auch wie kleine Beugungsgitter. Die an einer guten Rasierklinge, die bei etwa 500facher Vergrößerung noch keine Zacken sehen ließ, erhaltenen Werte gibt Tab. 1. Sie sind aus je 40 Ablesungen gemittelt.[3]

Tabelle 1

Drehung der Polarisationsebene

Beugungswinkel	$\varphi = 45°$	$\varphi = 55°$
$\alpha =$ 0°	$\psi = 45°$	$\psi = 55°$
3° 30′	55,7°	64,2°
13° 30′	60,5°	68,1°
23° 30′	68,5°	74 0°
33° 30′	73,9°	78,1°
43° 30′	78,0°	81,6°
53° 30′	81,4°	83,4°

Dabei bedeutet α den Beugungswinkel, von der geometrischen Schattengrenze aus gerechnet in den Schattenraum hinein

---

1) Bei E. Maey, der ebenfalls in parallelem Licht beobachtete, war der entsprechende Winkel 4° 41′ (Spaltloch 9 mm, Kollimatorlinse $f = 110$ cm).

2) Bei G. Gouy u. W. Wien betrug dieser Winkel 11° 25′ (Öffnung 1 : 5).

3) Diese Messungen führte Hr. Pfenninger aus.

positiv. φ ist das Azimut der Polarisationsebene im einfallenden, ψ dasselbe im gebeugten Licht. $\varphi = 0$ bzw. $\psi = 0$ bedeutet, daß der Vektor E_s verschwindet, das Licht also parallel zur Kante schwingt. Wie sich aus der Tab. 1 ergibt, nimmt die parallel zur Kante schwingende Komponente mit wachsenden Beugungswinkeln sehr viel schneller ab als die senkrecht schwingende, d. h. man befindet sich im Bereiche des sog. Duboiseffektes. Bei den größten Winkeln, bei denen noch beobachtet wurde, war die senkrechte Intensität 43,7 mal bzw. 74,7 mal größer als die parallele. Qualitativ stimmt das mit den Aussagen aller Theorien überein. Einen Vergleich nimmt man am bequemsten mittels der Amplitudenverhältnisse vor, wobei sich Tab. 2 ergibt, zu deren Berechnung die Werte der Tab. 1 benutzt wurden.

Tabelle 2

Amplitudenverhältnis

Beugungswinkel	beobachtet			berechnet	
	für $\varphi = 45^0$	für $\varphi = 55^0$	Mittel	nach Sommerfeld	nach Epstein
$\alpha = 0^0$	1,00	1,00	1,00	1,000	1,000
$8^0 30'$	1,47	1,45	1,46	1,161	1,163
$13^0 30'$	1,77	1,74	1,75	1,269	1,297
$23^0 30'$	2,54	2,44	2,49	1,525	1,628
$33^0 30'$	3,46	3,32	3,39	1,861	2,089
$43^0 30'$	4,70	4,74	4,72	2,328	2,766
$53^0 30'$	6,61	6,05	6,33	3,038	3,706

Die für $\varphi = 55^0$ beobachteten Werte sind durch Division mit tg $55^0 = 1,428$ reduziert worden, so daß also das für den Beugungswinkel $\alpha = 0^0$ beobachtete Amplitudenverhältnis gleich Eins gesetzt wurde. Es ist auffallend, daß für $\varphi = 45^0$ das Amplitudenverhältnis der beiden Komponenten des gebeugten Lichtes für alle Winkel α (mit einer Ausnahme) größer als für $\varphi = 55^0$ gefunden wurde. Da diese Differenz eigentlich größer als der wahrscheinliche Beobachtungsfehler ist, muß man wohl irgendein systematisches Versehen vermuten, zumal sich aus der Theorie kein Anhalt für einen derartigen Einfluß des Polarisationsazimutes im einfallenden Licht finden läßt. Deshalb sind in Spalte 4 beide Werte einfach gemittelt worden. Spalte 5 gibt die theoretischen Werte, wie sie nach Sommerfeld für die vollkommen spiegelnde Halbebene zu erwarten sind. Aus seinen Formeln[1])

$$E_{p,s} = \frac{A_{p,s}}{4\pi}\cdot\sqrt{\frac{\lambda}{r}}\cdot\left[\mp\frac{1}{\cos\frac{\alpha}{2}}+\frac{1}{\sin\frac{\alpha}{2}}\right],$$

wobei sich das obere Vorzeichen auf die parallel zur Kante schwingende, das untere auf die senkrechte Komponente bezieht, folgt für $A_p = A_s$:

$$\frac{E_s}{E_p} = \mathrm{tg}\left(\frac{\pi}{4}+\frac{\alpha}{2}\right),$$

womit Spalte 5 berechnet wurde. In der letzten Spalte der Tab. 2 sind die Werte aufgeführt, wie sie sich nach Epstein für einen parabolischen Zylinder von unendlichem Leitvermögen ergeben. Die Berechnung ist für $\varrho = \frac{\lambda}{\pi}$ durchgeführt, wofür die von ihm benutzten asymptotischen Darstellungen noch mit genügender Annäherung gelten. Dagegen ist die Konvergenz seiner Reihe bereits zu langsam, um ein Abbrechen mit dem ersten Glied zu gestatten. Die angegebenen Werte sind aus den von Epstein selbst mitgeteilten Zahlen, die nur mit diesem Grad von Annäherung berechnet sind, interpoliert. Es ist wohl anzunehmen, daß man bei Heranziehung höherer Glieder eine bessere numerische Übereinstimmung erhalten würde, doch sieht man bereits deutlich, daß *weder die Sommerfeldsche Lösung noch der Epsteinsche Ansatz mit den Beobachtungen in Übereinstimmung zu bringen ist.* Die Drehung der Polarisationsebene mit wachsendem Beugungswinkel erfolgt viel schneller als beide Theorien erfordern. Dem Sinne nach zeigen allerdings die Epsteinschen Werte gegenüber Sommerfeld eine bedeutende Annäherung an die Beobachtung. Man müßte augenscheinlich wesentlich größere Werte für den Krümmungsradius der Rechnung zugrunde legen, wofür aber gegenwärtig noch die mathematischen Hilfsmittel fehlen, und ferner berücksichtigen, daß es sich in Wirklichkeit immer um Material von endlicher Leitfähigkeit handelt.

---

[1]) Vgl. z. B. E. Gehrcke, Handbuch der physikalischen Optik, bei J. A. Barth. 1. S. 620. Formel 155 (Artikel Möglich). Da unsere Messungen bei senkrechtem Einfall des Lichtes ausgeführt wurden, war $\varphi_0 = \frac{\pi}{2}$ und bei der von uns gewählten Definition des Beugungswinkels $\varphi = \alpha + \frac{3\pi}{2}$ zu setzen, also $\frac{\varphi+\varphi_0}{2} = \pi + \frac{\alpha}{2}$ und $\frac{\varphi-\varphi_0}{2} = \frac{\pi}{2}+\frac{\alpha}{2}$. φ und φ_0 sind die an der zitierten Stelle gewählten Bezeichnungen.

Ist erst die Theorie etwas weiter geführt, würde sich mit Hilfe des Epsteinschen Ansatzes eine Möglichkeit eröffnen, aus derartigen Beobachtungen die wirkliche Größe des Krümmungsradius zu ermitteln. Vorläufig muß man, um erst einmal die Gültigkeit der Epsteinschen Lösung zu prüfen, auf anderem unabhängigen Wege festzustellen suchen, wie groß eigentlich der Krümmungsradius der beugenden Kante ist. Wie weiterhin gezeigt wird, ist diese Bestimmung teils unmöglich, teils ergibt sich, daß der Krümmungsradius nicht klein gegen die Wellenlänge ist.

Alles spitzt sich deshalb auf die Frage zu, wie kann man das Profil der beugenden Kante bestimmen und wie kann man den Krümmungsradius verkleinern?

§ 2. Wie scharf ist ein Rasiermesser?

Die übliche Ausdrucksweise[1]) der praktischen Mikroskopiker (Anatomen, Botaniker, Zoologen u. a., die viel mit Schnitten zu tun haben) unterscheidet zunächst zwischen dem *Körperkeilwinkel*, d. h. dem Winkel, den die beiden, als eben gedachten Seiten der Messerklinge miteinander bilden und dem *Facettenwinkel*, d. h. dem Winkel, um den die Klinge beim Schleifen und Abziehen des Messers gegenüber ihrer ursprünglichen Lage gebrochen wird. Dadurch wird die Dreiecksform des Querschnittes in eine Fünfeckform umgewandelt. Bei Mikrotommessern beträgt der Körperkeilwinkel gewöhnlich etwa 13° (bei 7 mm Rückenstärke und 3 cm Klingenbreite). Die Facettenwinkel pflegen oben und unten verschieden groß zu sein. Man kann sie, wenn man selbst schleift, leicht aus den Dimensionen der Abziehvorrichtung, die die Neigung des Messers beim Abziehen zur Zwangslage macht, berechnen. Sie mögen etwa 3—7° betragen, so daß sich als eigentlicher *Schneidenwinkel* etwa 25° ergibt. Bei Klingen aus Rasierapparaten ist der

---

[1]) Eine brauchbare Übersicht gibt J. Kisser, Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 43. S. 361—370. 1926. Bei der Durchsicht der mikroskopischen Literatur muß man beachten, daß die verschiedenen Winkel oft verschieden bezeichnet und auch wohl gelegentlich begrifflich verwechselt werden.

Körperkeilwinkel 0°, so daß der Schneidenwinkel gleich der Summe der beiden Facettenwinkel wird, die in diesem Fall oben und unten gleich zu sein pflegen. Er mag hier etwa 12—15° betragen. Es gibt auch Messer mit negativem Körperwinkel.

Von den Praktikern wird weiter noch der Anstellwinkel und der Schnittwinkel eingeführt. Unter *Anstellwinkel* versteht man dabei den Winkel, den die untere Facette mit der Schnittfläche des Objektes bildet. Seine günstigste Größe hängt von der Härte des Präparates und der gewünschten Schnittdicke ab. Nur bei weichen Objekten darf man das Messer fast streifend führen. Um bei harten Objekten dünne Schnitte zu erhalten, muß man Anstellwinkel bis zu 15° benutzen, da sonst die Klinge in das Objekt gar nicht eindringt, sondern sich einfach ausbiegt. Zu große Anstellwinkel dagegen treiben das Messer in das Präparat hinein nach unten. Augenscheinlich erfährt das Messer bzw. der Schneidenkeil bei seinem Gang durch das Präparat sowohl einen Auftrieb, wie auch einen Abtrieb, die von der Zusammendrückbarkeit des Materials und seiner Reibung an der Facettenfläche abhängen. Sind beide Widerstände ungleich groß, wird der Schneidenkeil in der einen oder anderen Richtung abgelenkt. Der geeignetste Anstellwinkel wird der sein, bei dem beide gleich groß sind. Eine genauere Betrachtung lehrt, daß der Auf- und Abtrieb auch noch von der Geschwindigkeit der Messerbewegung abhängig ist. Jedenfalls ist die manchmal geäußerte Vermutung, daß die sog. genaue Hobelstellung, wobei also die untere Facettenfläche parallel zur Schnittfläche hinstreicht, das beste wäre, durchaus unrichtig.

Der *Schnittwinkel* endlich ist der Winkel, den beim Schneiden mit schräg gestelltem Messer die Längsrichtung des ganzen Messers mit der Schnittrichtung, d. h. mit der Messerbahn, bildet. Ist der Schnittwinkel 90°, so ist die Wirkung des Messers gleich der eines reinen Keils. Man könnte dann von einer „*Sprengwirkung*“ reden. Dem kommt man bei Paraffinschnitten am nächsten. Liegt der Schnittwinkel zwischen 0° und 90°, d. h. „zieht“ man das Messer durch, so könnte man von einer „*Zähnchen- oder Sägewirkung*“ reden, da die Schnittwirkung dann vornehmlich von der gleich zu besprechenden Zähnelung der Schneide abhängt. Bei den sog. Celloidinschnitten der Mikrotomiker ist ein Schnittwinkel von etwa 45° unbedingt erforderlich.

Benutzt man nun ein Messer als Beugungskante, so interessiert zunächst ausschließlich die Güte und ev. auch die Größe des Schneidenwinkels. Man wird verlangen, daß die beugende Kante wirklich eine gerade Linie ist und keine Zacken aufweist. Ev. wird man zufrieden sein, wenn die „Kante“ sich als Projektion einer zylindrischen Fläche darstellt.

Betrachtet man die Schneide in einer senkrecht auf der Fläche des Messers (Klinge) stehenden Richtung mit einem guten Mikroskop, so erhält man Bilder[1]) wie Fig. 1, Taf. V, die bei 30facher Vergrößerung im auffallenden Licht aufgenommen ist. Man sieht die Facette und die gekreuzten Schleifspuren auf dem Schneidenkeil. Während nun die Praktiker der Schneidetechnik, die natürlich ebenfalls das Mikroskop zur Kontrolle des Messers zu benutzen pflegen, im allgemeinen zufrieden sind, wenn die Schneidenkante bei etwa 100facher Vergrößerung vollkommen gerade erscheint, sehen vielmehr *bei hinreichender Vergrößerung die Messer sämtlich wie Sägen* aus. Figg. 2 und 3, Taf. V zeigen „gute“ Mikrotommesser bei etwa 800facher Linearvergrößerung im durchfallenden Licht. Fig. 4, Taf. V zeigt die Schnittspuren in Celloidin des Messers von Fig. 2 bei schiefer Beleuchtung. Die Zahl der Kratzer stimmt mit derjenigen der Zähnchen gut überein.

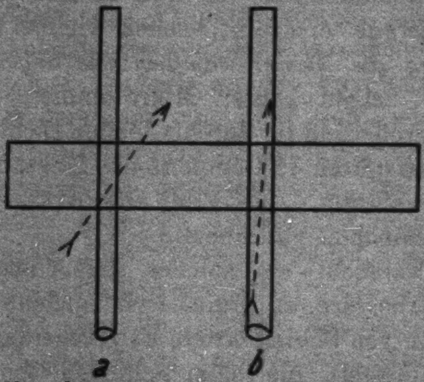
Macht man nun den Versuch, ein solches sägeartiges Messer durch Schleifen zu verbessern, so ergibt sich zunächst, daß man wohl zweierlei Arten von Schleifmitteln unterscheiden muß; die *scharfen* (z. B. Schmirgel), die beim Schleifen sehr scharfe Zähne an der Schneide und mattgraue Schleifflächen hervorrufen, und die *polierenden* (z. B. Wiener Kalk), die spiegelnde Schleifflächen und eine scheinbar vollkommen gerade Schneide ergeben.

Als allgemein wichtig für jede Art von Schleifen ist zu erwähnen, daß man jede überflüssige Temperaturerhöhung streng vermeiden soll. Bei der geringen spezifischen Wärme von Stahl und der schlechten Wärmeabfuhr ist grade die äußerste Kante Temperaturerhöhungen beim Schleifen besonders ausgesetzt. Erfahrungsgemäß wird dieser Umstand meist zu wenig berücksichtigt. Doch können wohl tatsächlich schon Temperaturen unter 100° C auf das Gefüge des Materials verändernd einwirken, so daß dann später kleine Kristallite aus der Schneide herausspringen. Wenn man einen guten Schliff erhalten will, muß die Struktur des Metalls im richtigen Verhältnis zur Struktur des Schleifsteins stehen. Bekanntlich besteht jeder Schleif- oder Abziehstein aus feinen Gesteinssplitterchen, die durch irgendeine Substanz — die sog. Bindung — zusammengehalten werden. Je spröder der Stahl ist, um so brüchiger muß die Bindung sein, dagegen um so härter, je zäher das Metall ist.

---

[1]) Die für diese Veröffentlichung benutzten Aufnahmen sind hergestellt im Laboratorium und mit den Hilfsmitteln von Prof. Dr. Wilhelm Scheffer, Lektor für wissenschaftliche Photographie an der Universität Berlin, dem ich für sein liebenswürdiges Entgegenkommen bestens danke. — Auch für zahlreiche Auskünfte habe ich Hrn. Scheffer zu danken.

Weiter spielt dann noch eine große Rolle die Art, in der man das Messer über den Stein führt. Fig. 5 deutet die beiden benutzten Arten an. Fig. 2, Taf. V gibt das Ergebnis bei einer Messerführung nach Fig. 5a, und Fig. 3, Taf. V dasselbe, wenn das Messer nach Fig. 5b bewegt wurde. Beide Aufnahmen zeigen dasselbe Messer auf demselben Abziehstein bearbeitet, nur die Führungsrichtung war verschieden. Es ist erstaunlich, wie die geringfügige Veränderung des Messerganges solche wesentlichen Veränderungen im Aussehen der Schneide hervorrufen kann. Das in dieser Hinsicht beste, überhaupt erhaltene Messer zeigt Fig. 6, Taf. V. Man wird aus Analogie annehmen müssen, daß auch Schneiden, die für unsere optischen Hilfsmittel strukturlos erscheinen, doch eine feine Zähnelung besitzen.



Verschiedene Arten, das Messer über den Schleifstein zu führen
Fig. 5

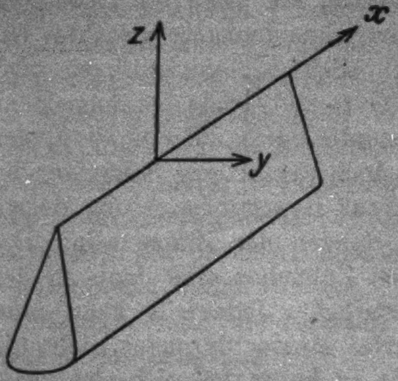
Schleifmittel und Schleifarten, die eine fast strukturlose Schneide erzeugen, liefern aber keineswegs die schärfsten Messer. Man findet vielmehr, daß ein Messer ohne oder fast ohne Sägescharten schlechter schneidet, als ein solches mit deutlichen Zacken. Feine Schnitte gelingen übrigens auch bei „strukturlosen“ Schneiden besser unter einem mittleren, zwischen 0° und 90° liegenden Schnittwinkel, als wenn die Bewegung des Messers genau senkrecht zur Schneidenkante gerichtet ist. Setzt man also „Schärfe“ gleich „Schneidefähigkeit“, so wird es nicht in erster Linie auf die Güte und Größe des Schneidenwinkels ankommen, sondern hauptsächlich auf das Profil *der* Elemente der in Wirklichkeit doch sägeartigen Schneide, die senkrecht oder doch „günstig“ zur Bewegungsrichtung liegen. Es werden das die äußersten Spitzen der Zähne sein. Die Lücken (Scharten) zwischen zwei Zähnchen sind dann an der Schneidewirkung gar nicht beteiligt. Jedenfalls kann man sagen, daß ein besonders scharfes Messer durchaus nicht die am wenigsten gezackte Schneide zu haben braucht, also: *Das schärfste Messer ist nicht die beste Beugungskante.*

Doch auch Messer mit strukturloser Schneide[1]) sind nicht das beste Material für Beugungsversuche, wie eine Betrachtung der mit ihnen hergestellten Schnitte lehrt. Bei den Praktikern besteht der Brauch, mit dem zu prüfenden Messer an einem Mikrotom dünne Schnitte von einem Paraffinblock abzuheben. Wenn es gelingt, Schnitte von etwa 5 μ Dicke ohne Deformation zu erhalten, gilt das Messer als gut. Mit freiem Auge betrachtet, sieht ein solcher Paraffinschnitt auf der Oberfläche matt und auf der Unterseite glänzend aus. Betrachtet man ihn aber mikroskopisch, so findet man auf beiden Seiten deutliche Schnittspuren. Fig. 7, Taf. VI zeigt einen solchen Paraffinschnitt von oben, Fig. 8, Taf. VI von unten. Die eigentümlichen rillenartigen Gebilde laufen senkrecht zum Wege des Messers, sind aber keineswegs regelmäßig. Es kann nicht ohne weiteres entschieden werden, ob das von den sägeartigen Formen der Figg. 2, 3 und 6, Taf. V oder von Ausbiegungen der Kante in der dazu senkrechten Richtung herrührt. Denn auch Messer, die unter dem Mikroskop selbst bei stärkster Vergrößerung kaum noch Zacken zeigen, geben bei dieser „Paraffinprobe“ trotzdem recht deutliche strichförmige Spuren.

Im allgemeinen wird natürlich die Kante, wenn wir sie zunächst einmal als mathematische Linie behandeln, eine Raumkurve sein. Bemüht man sich, sie durch mechanische Bearbeitung in eine ebene Kurve umzuwandeln, so ist das praktisch auf zwei verschiedene Arten möglich (vgl. Fig. 9).

---

[1]) Je spitzer der Schneidenwinkel, um so schwerer ist es, die Zähnelung zum Verschwinden zu bringen.



Orientierung der Koordinaten an einer Messerschneide

Fig. 9

1. Es seien die Abweichungen der Kante in der zur Fläche des Messers senkrechten Richtung beseitigt. Dann wollen wir die verbleibenden Unregelmäßigkeiten als „Zacken“ bezeichnen. Sie liegen also in der xz-Ebene.

2. Sei durch Schleifen erreicht, daß die Kante im Mikroskop als Gerade erscheint, dann können noch Unregelmäßigkeiten in der xy-Ebene übrigbleiben. Wir nennen die Schneide dann „gewellt“.

Ziel des „Schärfens“ wird sein, die „Wellen“ zu beseitigen. Zacken schaden für den Zweck des Schneidens nichts, solange sie hinreichend klein bleiben, ja, ein gewisser Rest von Zacken wird sogar erwünscht sein, deshalb wird von den Praktikern meist davor gewarnt, allzu lange zu schleifen, da dann das Messer poliert und wieder stumpf würde, das heißt wohl, daß dann die erwünschten feinen Zacken wieder verloren gingen.

Während die Beseitigung der Zacken durch Polieren immerhin möglich ist, fällt die Beseitigung der „Wellen“ recht schwer, denn je dünner das Material an der Schneide wird, um so leichter wird es sich kräuseln. Zur Kontrolle der „Wellen“ betrachtet man die Messerschneide in Richtung der Z-Achse, befestigt sie also senkrecht auf dem Tisch des Mikroskops, mit der Schneide zum Objektiv hin. Dabei bieten sich auch bei Messern, die im Sinne der Schneidentechnik als vorzüglich gelten können, immer Bilder wie Fig. 10 u. 11, Taf. VII, die bei einer 1200fachen Vergrößerung und einer num. Apertur von 0,95 aufgenommen sind, d. h. eine Reihe hellglänzender Punkte. Fig. 10 zeigt ein gutes Mikrotommesser, Fig. 11 eine ausgezeichnete Rasierklinge. Die Aufnahmen sind mit dem Vertikalilluminator hergestellt, wobei an Stelle des kleinen Prismas ein dünnes Glasplättchen verwendet wurde, um die Apertur voll auszunutzen. Man hat den Eindruck, als wären die Schneiden nicht nur gekräuselt, sondern an manchen Stellen gerissen. Es bleibt stets ein zickzackförmig verlaufender Grat übrig, der sich im günstigsten Fall als Perlenschnur darstellt.

Aus dem allen ergibt sich nicht nur, daß ein besonders scharfes Messer keineswegs das beste für Beugungsversuche ist, sondern daß es überhaupt nicht möglich ist, eine Beugungskante aus Stahl so fein herzustellen, daß nicht ihre Unregelmäßigkeiten noch erheblich größer als die Wellenlänge des Lichtes wären. *Damit entfallen aber alle Voraussetzungen der Theorie.* Das an den Zacken und Wellen in allen Richtungen gebeugte Licht überlagert sich mit den mannigfaltigsten Polarisationszuständen und ganz unübersehbaren Phasenverknüpfungen. Teilweise mögen sogar die Zacken als feine Beugungsgitter wirken. *Versuche über die Polarisation des gebeugten Lichtes lassen sich also an Stahlschneiden als Beugungskanten exakt überhaupt nicht ausführen.*

Nun könnte man sagen, daß es für optische Versuche erst in zweiter Linie darauf ankomme, den Krümmungsradius der Schneide möglichst klein zu halten, daß man also auf ein scharfes Messer verzichten könne. In erster Linie sei es wichtig, den Krümmungsradius über die ganze Schneide hinweg möglichst gleichmäßig zu machen, dann kann man in der Tat zwar nicht die klassische Beugungstheorie oder die von Sommerfeld anwenden, wohl aber auf dem von Epstein beschrittenen Wege die zu erwartenden Erscheinungen streng berechnen. Es wäre ja möglich, daß die Epsteinschen Formeln, die jetzt schon bei ganz kleinen Krümmungsradien versagen, sich auch für größere Radien erweitern lassen. Dann muß man aber das Profil der als zackenfrei und ungewellt vorausgesetzten Schneide genau bestimmen und den Krümmungsradius messen können.

§ 3. Wie mißt man einen kleinen Krümmungsradius?

1. Auch dazu wird man zuerst an eine mikroskopische Methode denken, etwa an die direkte Ausmessung eines Quer-

schnitts durch das Messer in der YZ-Ebene. Das gelingt aber nicht. Stets erscheint das äußerste Ende des Messers, die Schneide selbst, irgendwie verbogen oder abgebrochen zu sein, auch wenn man die Schnittfläche noch so langsam und vorsichtig abpoliert. Es wurde versucht durch Einbetten des ganzen Messers in eine Legierung, die die Schneide seitlich stützen sollte, weiter zu kommen, doch ohne Erfolg.

2. Dagegen erhält man einigermaßen brauchbare Resultate, wenigstens für die Profilform der Schneidenfacette, wenn das Messer auf dem Tisch des Mikroskopes so befestigt wird, daß die z-Achse mit der optischen Achse zusammenfällt, wobei man aber nicht wie für die Fig. 10 und 11 von oben, sondern von beiden Seiten mit je einer kleinen Glühlampe beleuchtet. Dann sieht man im Mikroskop zwei leuchtende Linien, die von den gerade in der Einstellebene liegenden Teilen der Klinge herrühren. Man mißt ihren Abstand, d. h. direkt die Dicke des Messers mit einem Mikrometerokular und hebt oder senkt die Einstellebene mit Hilfe der Feineinstellungsvorrichtung des Instruments um ein bekanntes Maß. Natürlich muß man die Trommel der Feineinstellung besonders eichen, da die Fabrikangaben (1 Teilstrich = 0,002 oder 0,001 mm) zwar ungefähr richtig sind, aber nur Mittelwerte darstellen. In Wirklichkeit ist die Vertikalbewegung der meisten Mikroskope nicht genau proportional zur Trommeldrehung. Die Eichung kann man z. B. sehr bequem mit einer aus mikroskopischen Deckgläsern aufgeschichteten kleinen Treppe durchführen.

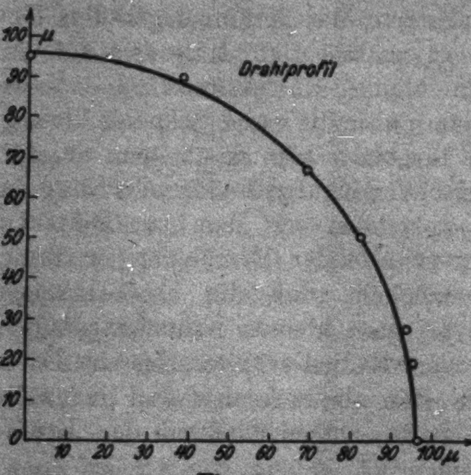


Fig. 12

Erprobt wurde die Methode an einem gewöhnlichen Kupferdraht, wobei eine 175fache Vergrößerung und eine num. Apertur von 0,47 angewandt wurde. Das Resultat, in Fig. 12 aufgetragen, scheint für die relative Zuverlässigkeit der Methode zu sprechen. Zahlenmäßig ergab sich als mittlerer Radius 96,80 μ ± 0,32 μ.

Wendet man das gleiche Verfahren auf Messerschneiden an, so erhält man Kurven wie in Fig. 13, die die Resultate an guten Rasierklingen wiedergibt. Es gelingt wegen der Unbestimmtheit der Lichtreflexe nicht, bis unmittelbar an die Kante selbst hin zu messen. Auf Grund dieser Profilbestimmungen läßt sich also über den gesuchten Krümmungsradius selbst nichts Genaueres aussagen. Man kann höchstens als wahrscheinlichen Grenzwert angeben, daß der Radius etwa 1 bis 2 μ sein könnte. Bemerkenswert ist, wie besonders deutlich an der rechten Figur zu sehen ist, daß die Schneidenfläche von einer Ebene stark abweicht.

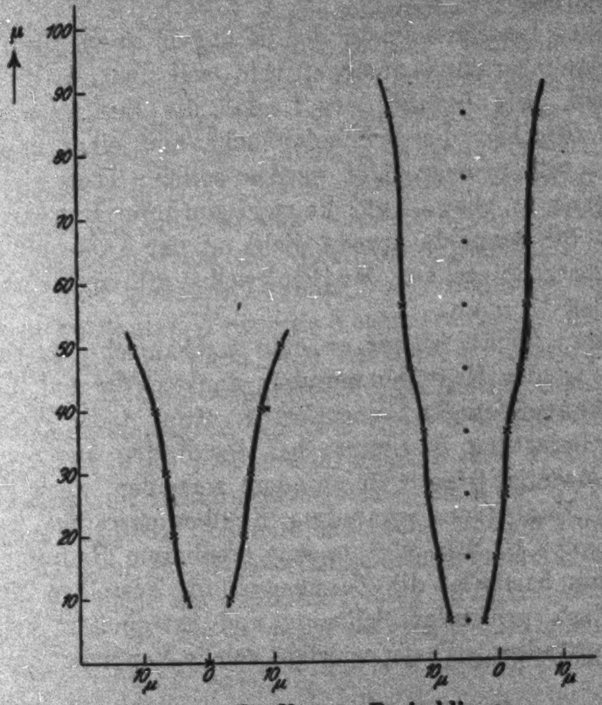


Fig. 13. Profile von Rasierklingen

3. Könnte man die Facette als einen von zwei Ebenen begrenzten Keil ansehen, der nur an der Spitze abgebrochen ist, so würde folgende einfache Methode zum Ziel führen. Man mißt den Keilwinkel und die Dicke des Messers selbst.

Daraus errechnet sich die theoretische Breite der Facette. Ihre wirkliche Breite ist etwas kleiner, da der Keil nicht ganz spitz ausläuft. Aus der Differenz beider Werte folgt eine untere Grenze für den Krümmungsradius. Die Messungen lassen sich aber aus mehreren Gründen, von denen der wichtigste ist, daß die Keilflächen keine Ebenen sind, nur sehr ungenau ausführen. Man kann aus den erhaltenen Zahlen nur schließen, daß der Krümmungsradius eher kleiner als größer wie 1 μ ist.

4. Eine Interferenzmethode, die angeblich zur Bestimmung des Krümmungsradius geeignet sein soll, hat A. **Mallock**[1]) beschrieben. Sie beruht darauf, daß die Interferenzstreifen, die sich zwischen der Schneidenfläche und einer angelegten Glasplatte bilden, ausgezählt werden sollen. Trotz vieler Versuche gelang es aber nicht, die richtigen Interferenzstreifen zu sehen, da die Schneide gerade dicht an der Kante ein zu unvollkommener Spiegel ist. **Mallock** selbst gibt als Krümmungsradius etwa $^1/_8$ μ an.

5. Man könnte weiter an eine mechanische Methode zur Bestimmung des Krümmungsradius denken, der auf die „statische“ Schneidefähigkeit zurückgeht, etwa in der Weise, daß man die Belastung bestimmt, bei der Fäden aus einem geeigneten Material (Haare, Spinnfäden) zerreißen, wenn man sie über eine Kante von bekanntem Krümmungsradius legt, als welche man z. B. Strahldrähte mit meßbarem Radius nehmen kann. Man bestimmt die Zereißspannung desselben Materials über der zu prüfenden Schneide und extrapoliert auf deren Krümmungsradius. Doch wurden solche Versuche nicht angestellt.

6. Entsprechende Extrapolationsverfahren sind auch bei verschiedenen elektrischen Anordnungen prinzipiell denkbar, etwa bei einer Messuug des Übergangswiderstandes oder einer Bestimmung der Feldstärke in unmittelbarer Nähe der aufgeladenen Schneide, indem man z. B. einen Kathodenstrahl dicht an der Kante vorbeilaufen läßt und seine Ablenkung mißt oder bei der Messung von Funkenpotentialen oder dem Zerstreuungsvermögen für Aufladungen und anderes mehr.

---

[1]) A. **Mallock**, Proc. Roy. Soc. London **60**. S. 164—167. 1897.

Doch würden alle diese Verfahren wohl sicher nicht zum Ziel führen, da ja, wie die obigen Mikrophotogramme zeigen, jede Schneide stets Zacken und Zähne besitzt, deren Einfluß bei allen elektrischen Methoden ganz überwiegend und gänzlich unbestimmbar sein würde.

7. Eine weitere sehr geistreiche Methode, kleine Krümmungsradien zu bestimmen, findet sich in dem Buche von Felgenträger[1]) über die Wage angegeben. Sie rührt von G. Guglielmo[2]) her und wurde ausgearbeitet, um den Einfluß der wirklichen Form von Schneide und Pfanne auf die Empfindlichkeit der Wage festzustellen. Nimmt man nämlich an, daß bei einer Neigung der die Aufhängung der Wageschale tragenden Schneide nur einfaches Abrollen oder Abwälzen (ohne Gleitung) in der Pfanne stattfindet, so wird sich der Wagebalken um eine Strecke verlängern oder verkürzen, die einfach den Drehwinkel der Schneide proportional ist. Führt man also eine meßbare Drehung[3]) der Schneide ein und bestimmt in bekannter Weise die Veränderung des Verhältnisses der Hebelarme, so kann man daraus den Krümmungsradius berechnen. Für bereits längere Zeit gebrauchte Stahlschneiden von Wagengehängen hat man auf diese Weise Werte von etwa 5 μ gefunden. — Es müßte wohl möglich sein, auch den Krümmungsradius von Rasiermessern auf diese Weise zu bestimmen. Allerdings würde die Schneide nach einer solchen Untersuchung wohl nicht mehr für feinere Beugungsuntersuchungen geeignet sein, da sie auch bei verhältnismäßig geringer Belastung — je schärfer sie ist, um so mehr — einem sehr hohen Flächendruck ausgesetzt wäre, der sicher bleibende Deformationen zur zur Folge hat.

---

[1]) W. Felgenträger, Theorie, Konstruktion und Gebrauch der feinen Hebelwage S. 87 und 88. 1907 bei B. G. Teubner.

[2]) G. Guglielmo, Lincei Red. (5) 11. S. 268. 1902.

[3]) Darauf, daß solche Drehungen an den Endschneiden auch gegen den Willen des Beobachters ungemein leicht auftreten und daß also durch verschiedenes Aufsetzen der Gewichte nicht unbeträchtliche Fehler entstehen können, haben anscheinend zuerst Richarz und Krigar-Menzel (Bestimmung der Gravitationskonstante S. 23. 1898) hingewiesen, die auch zuerst das sog. Zwischengehänge zur Beseitigung dieses Fehlers einschalteten, das seitdem im Wagenbau eine große Rolle spielt. Das beste Abhilfsmittel ist allerdings eine mechanische Zentriervorrichtung, wie sie nur die feinsten Wagen besitzen.

§ 4

Aus den beiden §§ 2 und 3 geht wohl zur Genüge hervor, daß es weder möglich ist, so gut zu schleifen, daß die verbleibenden Unregelmäßigkeiten der Schneide hinreichend klein werden, noch selbst, wenn das möglich wäre, den für die theoretische Auswertung gebrauchten Wert des Krümmungsradius zu bestimmen. Deshalb wurde noch versucht, die Schwierigkeiten auf anderem Wege zu umgehen.

1. Man sollte erwarten, daß die Kanten guter Kristalle hervorragend scharf sind. Würde das Kristallgitter bis zur mathematischen Schnittlinie zweier Netzebenen unversehrt vorhanden sein, könnte man Krümmungsradien von der Größenordnung 10^{-8} cm erwarten, so daß viele Hunderte von Atomen fehlen dürften, ehe man auf Krümmungsradien von der Größe einer Lichtwelle kommt. Überraschenderweise stellte es sich aber heraus[1]), daß von mineralogischer Seite über die Güte bzw. Schärfe der wirklichen Kristallkanten Untersuchungen anscheinend noch nicht angestellt sind. Doch lehrt der Augenschein, daß die Kanten der natürlichen Kristalle meist recht unvollkommen und nie ohne Zacken sind. Jedenfalls reichen sie nicht entfernt an die Güte von Stahlschneiden heran. Man wird erwarten können, daß die härtesten Kristalle sich am leichtesten unversehrt erhalten. Es wurde danach gesucht. Noch besser sollten frische Spaltflächen sein. Doch gelang es nicht, tadellose Kanten in der Sammlung des Berliner Mineralogischen Instituts zu finden.

Synthetische Kristalle werden vielleicht ein günstigeres Resultat liefern. Hier bringt aber die Beseitigung der letzten Reste der Mutterlauge eine große Schwierigkeit. Weitere Versuche darüber sind in Arbeit.

2. Es liegt nahe, als Beugungskante ein dünnes Metallhäutchen zu verwenden, durch dessen Dicke die Kante dann von selbst bestimmt wäre. Es wurde also eine Silberschicht auf Glas mit einer guten Rasierklinge geschnitten und auf der einen Hälfte entfernt. Es gelang aber nicht, bei großen Beugungswinkeln befriedigende Resultate der Polarisationsmessungen zu erhalten. Keine Glasfläche ist nämlich so gut geschliffen und

---

[1]) Hrn. Prof. Belowsky-Berlin danke ich verbindlichst für verschiedene Auskünfte.

poliert, daß nicht durch diffuse Reflexion Licht an ihr zerstreut würde. Hier kommen natürlich zwei Flächen und die Menge der inneren Reflexionen in der Glasplatte in Betracht. Das gestreute Licht ist depolarisiert und seine Intensität bei großen Winkeln von der gleichen Größenordnung wie das an der Kante gebeugte Licht.

3. Dieser Übelstand würde sich vermeiden lassen, wenn man freie, nicht auf einer festen Unterlage befindliche Metallfolien verwendet. Durch das Entgegenkommen von Hrn. Dr. C. Müller von der Phys.-Techn. Reichsanstalt standen mehrere bis auf den äußersten Rand, der frei war, in Kupfer gefaßte Nickelfolien von 0,5 μ Dicke zur Verfügung. Leider setzte sich an den dünnen, freien Rand leicht Staub an, der depolarisierend wirkt und nicht ohne Verbiegen der Kante zu beseitigen war. Unter dem Mikroskop zeigte sich, daß sich auch ohne Berührung die Ränder einrollen, so daß gar nicht mehr der Rand der Folie selbst als Beugungskante wirkt. Auch dieser Weg ist also nicht gangbar.

4. Endlich kann man noch daran denken, auf scharfe Kanten ganz zu verzichten und lieber statt eines kleinen, aber unbekannten Krümmungsradius einen größeren, aber bekannten zu verwenden, z. B. einen Draht mit leicht meßbarem Radius zu nehmen und auf der einen Seite durch einen Metallschirm abzublenden. Wählt man einen Draht von einigen Zehntelmillimeter, so wird die Intensität des gebeugten Lichtes bei größeren Winkeln, wo die Unterschiede der Theorien erst beträchtlich werden, unmeßbar klein. Nimmt man aber einen sehr dünnen Draht, so ist die Abblendung nur sehr schwer sauber durchzuführen.

5. Die weitere Untersuchung zeigte nun, daß auch die Verhältnisse bei der Beugung an metallischen Zylindern noch keineswegs hinreichend erforscht sind. Zunächst fiel auf, daß die Maxima und Minima im polarisierten Licht schärfer als im natürlichen Licht erschienen. Vorversuche an einzelnen versilberten dünnen Quarzfäden zeigten, daß in der Tat eine zunächst unerwartete Abhängigkeit der Beugungserscheinung von der Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes besteht, indem schon bei kleinen Beugungswinkeln die *Lage* der Maxima und Minima für die beiden Komponenten verschieden ist. Bei

der senkrecht zur Drahtachse schwingenden Komponente liegen sie näher an der Richtung des ungebeugten Lichtes als bei der parallel schwingenden, so daß nicht nur die Intensität, sondern auch die Polarisationsrichtung oszillierte. Dementsprechend zeigt auch die Phasenverschiebung zwischen beiden Komponenten ein sprungartiges Verhalten. Diese komplizierten Verhältnisse hat auf meine Veranlassung Hr. Pfenninger in seiner Dissertation experimentell und theoretisch näher untersucht. Es wird deshalb auf seine Veröffentlichung[1]) darüber verwiesen.

6. Die Beugung an einer Schneide bleibt freilich auch danach immer noch nicht ganz geklärt. Da keinerlei Aussicht besteht, im optischen Strahlengebiet weiter zu kommen, ist in Aussicht genommen, die Untersuchungen im Ultrarot fortzusetzen. Man kann bei hinreichend langen Wellen jedenfalls *die* Voraussetzung der Theorie, daß der Krümmungsradius der Schneide klein gegen die Wellenlänge ist, ziemlich gut verwirklichen. Vorläufig liegt aber noch eine ernsthafte Schwierigkeit darin, daß man anscheinend über keine geeignete Vorrichtung verfügt, um Phasendifferenzen im Ultraroten zu messen.

Zusammenfassung

1. Beobachtungen über die Drehung der Polarisationsebene des gebeugten Lichtes an Stahlschneiden bestätigen qualitativ die Theorie von Epstein. Zu einer weitergehenden Untersuchung ist eine genaue Angabe über Profil oder Krümmungsradius der Schneide erforderlich.
2. Es wird mikroskopisch gezeigt, daß alle scharfen Messer Zacken und Zähne haben, also für feinere Beugungsversuche nicht geeignet sind.
3. Verschiedene Methoden, den Krümmungsradius einer Messerschneide zu messen, werden besprochen.
4. Alle Versuche, die Fehler einer Stahlschneide auf anderen Wegen zu umgehen, schlugen fehl.

---

[1]) Hans Pfenninger, Über die Polarisation von Lichtwellen an metallischen Kreiszylindern. Berliner Diss. 1927 und Ann. d. Phys. 83. S. 753—796. 1927.

(Eingegangen 13. Juli 1927)

6. *Über die Gitterkonstante der CaS- und SrS-Samariummischphosphore;*

von E. Rumpf

(Hierzu Tafel VIII)

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz; Nr. 55)

Experimentelle Untersuchung nach der Debye-Scherrermethode

1. Einleitung

Seit einigen Jahren beschäftigt sich Hr. M. Travniček in unserem Institut erfolgreich mit der Untersuchung von Samariumphosphoren.[1] Insbesondere konnte er in der letzten Zeit zeigen, worüber er demnächst in diesen Annalen berichten wird, daß die Banden von CaS- und SrS-Phosphoren sich bei CaS- und SrS-Mischphosphoren stetig von der CaS-Wellenlänge nach der SrS-Wellenlänge verschieben, wie dies durch die gestrichelte Kurve der Fig. 1 wiedergegeben wird, in der als Abszisse die Sr-Konzentration des Mischphosphors aufgetragen ist und als Ordinate die Schwingungszahl der betreffenden „scharfen roten Hauptlinie“.

Es lag nun nahe zu fragen, wie verhalten sich die Gitterkonstanten dieser Phosphore; besteht ein Zusammenhang zwischen dem Kristallgitter der Phosphore und der ausgesandten Wellenlänge? Bilden die CaS- und SrS-Phosphore auch eine lückenlose Mischkristallreihe? Der teilweisen Beantwortung dieser Fragen ist die vorliegende Untersuchung gewidmet. Es hat sich gezeigt, daß tatsächlich ein solcher Zusammenhang besteht. Die Gitterkonstanten der Mischphosphore verschiedener Sr-Konzentration sind durch die ausgezogene Kurve der Fig. 1 wiedergegeben, in welcher die Ordinaten so gewählt sind, daß die Ordinaten für Gitterkonstante und Schwingungszahl von reinem CaS- bzw. SrS-Phosphor zusammenfallen.

---

[1] Ann. d. Phys. 79. S. 237. 1926.

2. Apparatur und Beobachtungsmethode

Zur Messung der Gitterkonstanten wurde eine Debye-Schereranordnung zusammengestellt: Eine Metall-Porzellanröntgenröhre, z. T. nach Vorschlägen von O. **Pauli**[1]) gebaut, war mit der Kamera von 6,79 cm Durchmesser verbunden. Von der Kupfer-Antikathode gelangten die Strahlen durch ein Aluminiumfenster von $^1/_{100}$ mm Dicke und durch zwei von-

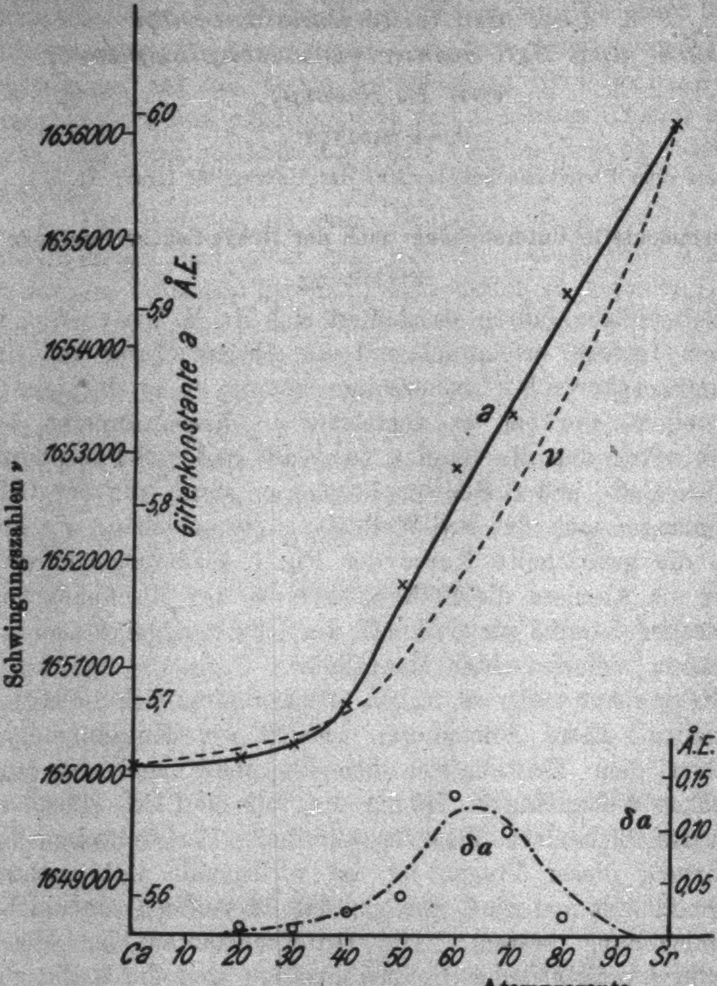


Fig. 1

---

1) O. **Pauli**, Ztschr. f. Kristallographie **56**. S. 591. 1921.

einander 35 mm abstehende Messingblenden mit Bohrungen von genau 1 mm zum Kristallstäbchen. Dieses war von der zweiten Blende in der Regel 12 mm entfernt und hatte eine Dicke von 0,8 mm. Als Filme kamen Agfa-Röntgenfilme zur Verwendung; sie waren beim Durchstoßpunkt der Primärstrahlung mit einer Stanze durchbohrt.

Zur Bereitung der Kristallpulverstäbchen erwies sich folgende Methode als außerordentlich bequem. Die Phosphore wurden in einem kleinen Uhrglas fein zerrieben, mit verdünntem Lack vermengt und darauf in eine 0,8 mm-Bohrung eines Messingklötzchens gestopft. Vorher kam noch in diese Bohrung ein kurzer Messingstift, mit welchem das etwa 5 mm lange Pulverstäbchen herausgestoßen werden konnte. Es bildeten dann Pulverstäbchen und Stift ein handliches Ganzes, das mit dem Stift leicht in die Kamera eingesetzt werden konnte. Der Lack (mit wasserfreiem Benzol verdünnter „Radiolack“ von Haën für Leuchtfarben) hatte den doppelten Zweck, das Stäbchen zusammenzukitten und von den hygroskopischen Substanzen die feuchte Zimmerluft abzuhalten; beim Stopfen des Pulvers wurde aller überflüssiger Lack ausgepreßt.

Um die Röntgendiagramme nicht unübersichtlich zu gestalten, wurde von der üblichen Beimengung von NaCl-Pulver zur zu untersuchenden Substanz Abstand genommen. Dafür wurde die Kamera durch gesonderte NaCl-Aufnahmen geeicht und diese Eichung nach jeder neuen Kameraeinstellung erneuert. Durch diese Eichungen wurde gleichzeitig ein etwaiger Messungsfehler bei der Bestimmung des Kameradurchmessers ausgeschaltet, wie auch die Einflüsse von Blendengröße und Stäbchendicke berücksichtigt. Als mögliche Fehler gehen auf diese Weise nur Verwerfungen der Filme in die Beobachtung ein. Daß tatsächlich diese Beobachtungs- und Rechnungsmethode für die vorliegenden Zwecke völlig ausreicht, zeigte eine Kontrollmessung an reinem SrS, bei welcher eine verblüffende Übereinstimmung mit den Goldschmidtschen Präzisionsmessungen[1]) erhalten wurde.

---

[1]) V. M. Goldschmidt, Norske Vid. Akad. Oslo 1927; VIII. Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Kristallen. (Goldschmidt gibt an: 6,008 ± 0,002 Å.-E.; ich finde: $6{,}008_1 \pm 0{,}008_5$ Å.-E.; beides bezogen auf natürliches Steinsalz.)

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden nur die Glanzwinkelspuren der Netzebenen (CaS wie SrS kristallisieren bekanntlich nach dem NaCl-Typus) $\mathfrak{n} = \frac{n}{2}\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2} = 1$ bis 6, 8 bis 11 verwendet. Besonders beim SrS traten infolge der größeren Verschiedenheit der Ordnungszahlen von Sr und S auch deutlich einige „verlorengegangene“[1]) Linien auf, die aber nicht mit ausgemessen wurden. Die Linie $\mathfrak{n} = 3$ fiel bei manchen Konzentrationen mit den von der zweiten Messingblende ausgesandten Glanzwinkelspuren zusammen und mußte dann aus der Berechnung ebenfalls ausscheiden. Diese von der Messingblende ausgesandte Streustrahlung scheint auf den ersten Blick störend zu sein; sie läßt sich aber am Diagramm leicht durch ihren anderen Krümmungsradius (die Messingblende ist ja 12 mm vom Präparat entfernt!) von den vom Präparat herrührenden Linien unterscheiden und dient in bequemer Weise zur Kontrolle der Aufnahme. Daher wurde für ihre Abblendung keine Vorsorge getroffen.

Die Röntgenröhre arbeitete ungefähr bei einem Druck von 0,02 mm Hg, etwa 70 kV und etwa 10 Milliamp., die Aufnahmedauer betrug eine Stunde.

3. CaS- und SrS-Samariumphosphore

Die Präparate wurden mir von Hrn. Travniček freundlichst zur Verfügung gestellt. Sie waren nach seinem nassen Verfahren hergestellt: Aufschlämmungen von CaO und SrO wurden mit LiF und Spuren von Samariumlösung versetzt, gut durchgerührt und nach Zusatz von Schwefel im Überschuß unter Luftabschluß geglüht. Die Präparate enthielten demnach außer zu vernachlässigenden Spuren von Samariumsulfid und etwa 30 mg LiF pro 1 g Erdalkalisulfid, nur CaS und SrS. Es waren übrigens dieselben Präparate, an denen Hr. Travniček seine Spektraluntersuchungen durchführte.

Der Zusatz von LiF, welches auch nach dem NaCl-Typus mit der Gitterkonstante 4,040[2]) kristallisiert, macht sich besonders dadurch bemerkbar, daß reines CaS, welches nur schwer kristallin zu erhalten ist, mit LiF-Zusatz schon nach kürzerem und niedrigerem Glühen gute Diagramme liefert. Dasselbe gilt für CaO. In der Gitterkonstante von CaS und SrS gibt sich der LiF-Zusatz durch eine schwache, aber gerade noch leicht merkliche Verkleinerung zu erkennen. (Vgl. Tabelle!) Nach obiger Konzentrationsangabe kommen auf 1 LiF-Molekül 7 SrS- bzw. 12 CaS-Moleküle!

---

[1]) Naturwissenschaftl. Monographien u. Lehrbücher 6; P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 200. 1923. J. Springer, Berlin.

[2]) V. M. Goldschmidt, a. a. O.

Gitterkonstante *a* der Mischphosphore:

0	20	30	40	50	60	70	80	100	% Sr
5,667[1]	5,673	5,679	5,699	5,750	5,819	5,846	5,908	5,999[2]	Å.-E.

In dieser Tabelle ist (wie auch sonst in dieser Mitteilung) unter Prozentgehalt die Anzahl der Sr-Atome unter 100 Erdalkaliatomen (Ca + Sr) des Sulfids verstanden. Man erkennt aus der Tabelle und besser noch aus Fig. 1, daß die Gitterkonstante der Mischphosphore mit zunehmendem Sr-Prozentgehalt vom reinen Ca-Wert kontinuierlich zum reinen Sr-Wert zunimmt. Die Zunahme gehorcht aber keinem der bekannten Gesetze für eine lückenlose Mischkristallreihe; weder der einfachen Vegardschen[3] Additivitätsregel noch dem von H. G. Grimm und K. F. Herzfeld[4] aus gittertheoretischen Überlegungen geforderten Gesetz:

$$r^y = x \cdot a^y + (1 - x) \cdot b^y, \quad y = +8$$

(r, a und b bedeuten die Gitterkonstanten des Mischkristalles bzw. der Komponenten). Allerdings kann man durch Einsetzen von etwa $y = -40$ (was für die Potenz des Abstoßungspotentiales natürlich sinnlos wäre!) eine Kurve erhalten, die einen nach oben ähnlich konkaven Verlauf zeigt, wie die experimentell gefundene; der Verlauf ist jedoch viel weicher, hat einen viel konstanteren Krümmungsradius. Die experimentell gefundene Kurve besteht dagegen aus zwei fast geradlinigen Teilen mit einem Gebiet stärkster Krümmung zwischen 30 und 40 Proz.

---

1) Nach Goldschmidt hat reines CaS: 5,686 (Diff.: 0,019) Å.-E.

2) Nach Goldschmidt (und mir) hat reines SrS: 6,008 (Diff.: 0,009) Å.-E.

3) Ztschr. f. Phys. 5. S. 17. 1921.

4) Ztschr. f. Phys. 16. S. 77. 1923.

Durch Verlängern der geradlinig angenommenen Kurvenstücke könnte man einen Knickpunkt bei etwa 35 Proz. Sr festlegen.

Rechts und links von diesem Knickpunkt ist die Breite der Debye-Scherrerlinien in auffälliger Weise verschieden. Die Breite der Linien nimmt mit zunehmender Sr-Konzentration erst langsam zu; auch die Linien höherer Ordnung (z. B. n = 10) sind bei 30 Proz. Sr recht schmal und scharf begrenzt, wie wohl aus der beigegebenen Abbildung (Fig. 2, Taf. VIII) zu entnehmen ist. Bei stärkeren Sr-Konzentrationen werden aber die Linien höherer Ordnung breiter, ihre Ränder stark ver-

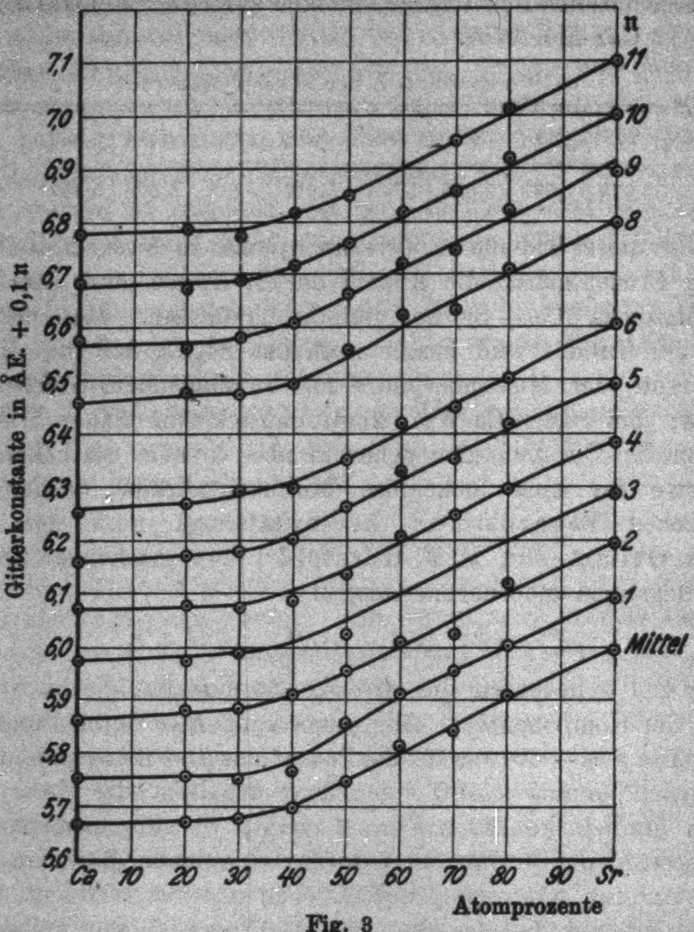


Fig. 3

waschen, meist der innere Rand mehr als der äußere. Immerhin hebt sich aber auch in den verschwommensten Streifen eine verhältnismäßig schmale Linie stärkster Schwärzung am Film deutlich ab, die zur Ausmessung der Gitterkonstante verwendet wurde. So konnten die Punkte der Fig. 3 erhalten werden, in welcher die aus den Linien gewonnenen Einzelwerte der Gitterkonstanten eingetragen sind. Die unterste Kurve ist identisch mit der ausgezogenen von Fig. 1 und enthält die Mittelwerte aus allen Linien eines Filmes; die darüberliegenden Kurven verbinden die Einzelwerte — die jeweiligen Ordinaten sind in den Zehntel-Ångströmeinheiten um die jeweilige Linienordnung $\mathfrak{n}$ vermehrt. Aus dieser Darstellung erkennt man wohl deutlich, daß hier mit steigender Konzentration ein vollkommen stetiges („lückenloses") Anwachsen der Gitterkonstanten vorliegt. Eine Täuschung durch allfälliges Nebeneinanderliegen zweier Linien erscheint mir ausgeschlossen.

Die Tatsache, daß bei stärkeren Sr-Konzentrationen die Linien höherer Ordnung breitere und verwaschenere Ränder zeigen, läßt darauf schließen, daß die betreffenden Mischphosphore kein einheitliches, vollkommen regelmäßiges Kristallgitter haben. Wohl muß für jede Konzentration eine häufigste Gitterkonstante bestehen, weil sich auf den verwaschenen Streifen, wie gesagt, eine verhältnismäßig schmale Linie stärkerer Schwärzung abhebt; es müssen aber auch andere Gitterkonstanten vorkommen. Die Messung und Vergleichung der Linienbreite (δB) auf verschiedenen Aufnahmen ist natürlich nicht einwandfrei, weil die Schwärzung der verwaschenen Ränder von verschiedenen Faktoren, wie Güte der Aufnahme, Entwicklung usw. abhängig ist[1]; sie würde aber wohl einen wertvollen Aufschluß über die Variationsbreite (δa) der Gitterkonstante a einer Konzentration geben. Aus der Braggschen Formel ergibt sich:

$$\delta a = -c \cdot \frac{a}{\operatorname{tg} \vartheta} \cdot \delta B;$$

hier bedeutet c einen Faktor, der für meine Kamera den Wert 0,0074 $^1/_{\text{mm}}$ hat, und ϑ den Glanzwinkel der Linie. Ich habe nun versucht, die Variationsbreite der Gitterkonstante für die Linien $\mathfrak{n} = 10$ aus meinen Aufnahmen zu berechnen, wobei ich für δB die Linienbreite nach Abzug der durch Blendendurchmesser und Stäbchendicke verursachten natürlichen Breite eingesetzt habe. Das Ergebnis ist durch die strichpunktierte Kurve der Fig. 1 wiedergegeben. Man erkennt, daß die Variationsbreite der Gitterkonstante beträchtlich ist, 0,1 Å.-E. überschreitet (das sind etwa 2 Proz. der Gitterkonstante — der Unterschied der Gitterkonstanten von CaS und SrS beträgt 5,5 Proz.) und über der die Konzentration darstellenden Abszisse unsymmetrisch verteilt ist. Ungefähr symmetrisch liegt die Kurve im Intervall zwischen dem Knickpunkt von etwa 35 Proz. Sr und 100 Proz. Sr.

---

[1] Ein Mikrophotometer stand mir leider nicht zur Verfügung!

Es ist bemerkenswert, daß Herr Travniček eine analoge Verbreiterung seiner Phosphoreszenzbanden erhielt, wie er mir freundlichst mitteilte.

4. Versuch einer Deutung der Beobachtungen

Unter dem Gesichtspunkte der verschiedenen Polarisationseigenschaften der Ionen läßt sich der Verlauf der Kurven der Gitterkonstanten qualitativ recht gut verstehen. Nach der Zusammenstellung von V. M. Goldschmidt[1]) ist die Deformierbarkeit des Sr-Ions infolge seines um 18 Elektronen reicheren Elektronenkissens mehr als doppelt so groß als die des Ca-Ions. Andererseits ist die „polarisierende Wirkung“ des Ca-Ions größer als die des Sr-Ions. Die Einwirkung des S-Ions im Kristallgebäude des Mischphosphors wird man vielleicht für eine vorläufige Betrachtung vernachlässigen dürfen, da nach Goldschmidt das S-Ion im CaS- und SrS-Gitter fast denselben Radius zu haben scheint. Auch die Wirkung des LiF kann wohl außer Betracht gelassen werden, weil es ja die Gitterkonstante von CaS und SrS nur sehr wenig beeinflußt. Demnach bleiben nur die Wirkungen von Ca und Sr mit ihren verschiedenen Polarisationseigenschaften aufeinander.

Wenn das Ca-Ion wenig deformierbar ist, so kann, solange im Mischphosphor die Zahl der Ca-Ionen überwiegt (also bei geringen Sr-Konzentrationen), die Gitterkonstante mit steigender Sr-Konzentration nur wenig zunehmen; die Sr-Ionen fügen sich infolge ihrer guten Deformierbarkeit leicht in das CaS-Gitter ein. Überwiegt aber die Anzahl der Sr-Ionen, so überwiegt auch ihr Einfluß auf die Gitterkonstante, deren Größe nun mit steigender Sr-Konzentration rascher zunimmt, welcher raschere Anstieg noch dadurch begünstigt wird, daß infolge der Abnahme der Zahl der Ca-Ionen ihre „polarisierende Wirkung“ abnimmt. Wenn nun mit zunehmender Gitterkonstante die Deformierbarkeitsgrenze der Ca-Ionen überschritten wird, so fügen sie sich nicht mehr ohne Störung in das CaS-Gitter ein, wodurch die Gitterkonstante eine gewisse Variationsbreite erhält. Man sieht, daß dieses so abgeleitete Bild durchaus imstande ist, die Beobachtungsergebnisse qualitativ zu erklären. Es erklärt sich aber auch dadurch die größere Leuchtfähigkeit gewisser Mischphosphore, denn durch die Störung, welche die schlechte Polarisierbarkeit des Ca-Ions im Kristallgitter hervorruft, werden die Smekalschen[1]) Lockerstellen besonders stark vermehrt.

---

[1]) V. M. Goldschmidt, Norske Vid. Akad. Oslo 1926; VII. Die Gesetze der Kristallochemie.

Es ist geradezu zu verwundern, daß trotz der schlechten Deformierbarkeit des Ca-Ions und der so verschiedenen Ionenradien das CaS-Sr-Gemisch überhaupt imstande ist, Mischkristalle beliebiger Konzentration zu bilden. Vielleicht gibt da eine Andeutung, die Grimm und Herzfeld[2]) gemacht haben, Aufklärung. Ich möchte vermuten, daß CaS und SrS bei der Glühtemperatur tatsächlich eine regelrechte lückenlose Mischkristallreihe (ohne Variationsbreite der Gitterkonstante) bilden, daß aber beim Abkühlen die Gitter zerfallen. Es müßten sich dann bei den Mischphosphoren gewisse Alterungserscheinungen zeigen, die Hr. Travniček übrigens auch beobachtet zu haben glaubt. Es ist beabsichtigt, darüber eine Untersuchung anzustellen.

Durch Zusammenreiben eines Gemenges von CaS und SrS konnten auf den Röntgendiagrammen keine Spuren von Mischkristallen erhalten werden.

5. Zusammenfassung

Mittels einer Debye-Scherreranordnung wurden die Gitterkonstanten der CaS- und SrS-Samariummischphosphore untersucht. Die Röntgendiagramme lassen mit Sicherheit auf einen kontinuierlichen Übergang der Gitterkonstante zwischen reinem CaS- und reinem SrS-Phosphor schließen; der Verlauf ist sehr ähnlich der Verschiebung der ausgesandten Phosphoreszenzbanden. Bei einer Mischung von ungefähr $^2/_3$ Sr- und $^1/_3$ Ca-Atomen zeigt die Gitterkonstante eine beträchtliche Variationsbreite (etwa 2 Proz.).

---

[1]) Z. B. Wiener Anzeiger, 1927, Nr. 8 und Ztschr. f. techn. Phys. 7. S. 535. 1926.

[2]) A. a. O. S. 83.

Es wurde versucht, auf Grund der Polarisationseigenschaften der Ca- und Sr-Ionen die Beobachtungsergebnisse zu deuten.

Ich habe zu danken: Hrn. M. Travniček für die Überlassung und teilweise Neubereitung seiner Präparate und für manchen praktischen Rat; Hrn. Privatdozent Dr. Anton Leb, Vorstand des Zentral-Röntgeninstituts am Steierm. Landeskrankenhaus für die Überlassung eines Induktoriums; Hrn. Prof. Dr. R. Leitinger von der Steierm. Landesoberrealschule für die Überlassung einer Ölkapselpumpe.

(Eingegangen am 10. August 1927.)

7. *Bemerkung zur Arbeit der Herren O. Ruff, G. Niese und F. Thomas „Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der elektrischen Aufladung“;*

von E. Bogoslowsky

In diesen Annalen veröffentlichten O. Ruff, G. Niese und F. Thomas[1]) eine Arbeit, in welcher sie nach der Tropfengewichtsmethode die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Quecksilbers von der elektrischen Aufladung bestimmen, indem sie eine Tropfkapillare an einer geladenen Metallkugel anbringen.

Diese Arbeit erfordert einige Erwiderungen.

Die Autoren benutzen aus theoretischen Erwägungen für die Größenbestimmung der scheinbaren Oberflächenspannung eines geladenen sphärischen Tropfens die Formel (1)

$$\sigma_1 = \sigma_0 - \pi \varrho \varepsilon^2$$

und berechnen zwecks experimenteller Prüfung σ_1 nach der Formel (5)

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_0 (G_1 + p)}{G_0},$$

wo σ_0 und σ_1 die Oberflächenspannungen der ungeladenen und geladenen Tropfen, G_0 und G_1 entsprechendes Tropfengewicht, ϱ Tropfenradius, ε Flächendichte der Ladung und p die elektrische Abstoßungskraft zwischen Tropfen und Kugel bedeuten.

Nehmen wir an, daß die Formeln (1) und (5) entsprechend richtig sind. Aber bei der Bestimmung der Kraft p begehen die Autoren beim Integrieren einen Fehler, welcher zu ganz anderen Berechnungsergebnissen nach (5) führt.

---

[1]) O. Ruff, G. Niese u. F. Thomas, Ann. d. Phys. 82. S. 618. 1927.

Die ersten vier Kolonnen unserer Tabelle entsprechen teilweise der Tabelle 1 der angeführten Arbeit (σ_1 in Prozent von σ_0).

Trotz des Fehlers stimmen die nach (1) berechneten und nach (5) beobachteten Größenwerte „befriedigend“ überein.

Tabelle

Spannung	Tropfenradius in cm	σ' ber. nach Gl. (1)	σ' ber. nach Gl. (5)	σ' ber. nach Gl. (5) korrigiert	σ' berechnet n. Gl. (5) bei Verminderung von p auf 50%
0	0,13122	100	100	100	100
11310	0,12824	99,53	96,12	100,6	96,9
14140	0,12810	99,25	97,35	106,7	98,7
19800	0,12540	98,55	95,36	108,5	97,9
25460	0,12292	97,64	95,04	116,0	99,0
31310	0,11947	96,58	93,6	123,9	99,7

Bei Beachtung sonstiger Voraussetzungen, aber Umgehen des entstandenen Rechnungsfehlers und Berechnen der Abstoßungskraft nach dem als bekannt vorausgesetzten Gesetz der gegenseitigen Wirkungen zweier geladenen Sphären (die Verteilung der Ladungen nehmen wir übereinstimmend mit den Autoren nach der Formel **Maxwells** an), erhalten wir mit den von den Autoren angeführten Werten für Spannung und Radius der Tropfen für σ_1 den in Kolonne V unserer Tabelle angegebenen Wert.

Es ergibt sich somit die Schlußfolgerung, als ob die Oberflächenspannung des Quecksilbers sich mit dem Wachsen des Potentials schnell vergrößere, was der theoretischen Formel der Autoren durchaus widerspricht.

Wie läßt sich dies erklären?

Da nach anderen Untersuchungen solche Ergebnisse nicht beobachtet wurden (die Autoren zitieren **Barnett** u. **Meritt**), so ist die Erklärung in der Methodik der Autoren zu suchen.

Nach unserer Auffassung sind die Voraussetzungen der Autoren bei ihrer experimentellen Anordnung entfernt nicht geeignet, um „die Abstoßungskraft bei jeder Messung exakt zu berechnen“ (S. 620).

Abgesehen von der in Betracht zu ziehenden *Ungleichmäßigkeit* der Oberflächendichte der Ladung auf der Kugel, entspricht der Anordnung der Autoren *mehr* eine Berechnung der Abstoßungskraft p für die Kugel mit einer Öffnung, als für solche ohne Öffnung.

Dieser Fehler kann sich als sehr bedeutend erweisen und ändert seine Größe abhängig von der in Zehntelmillimeter sich ändernden Entfernung zwischen Tropfen und Kugel.

Leider machen die Autoren zu geringe Angaben über ihre Apparatur. Es läßt sich leicht nachweisen[1]), daß z. B. bei einer Öffnung von 4 mm für das Tropfkapillar und Entfernung des Tropfens von der Kugel von 1 mm p 70 Proz. von dem Größenwerte betragen wird, der sich bei Berechnung mit einer ununterbrochenen Kugeloberfläche ergibt.

Bei einer Öffnungsgröße von 6 mm und einer Entfernung von 0,4 mm ergibt sich für p entsprechend 50 Proz.

Der Wert für σ_1', berechnet nach der Gl. (5), ist für letzteren Fall in unserer Tabelle in Kolonne VI angegeben.

Als zweite *mögliche* Fehlerquelle ist die Bewertung der elektrischen Spannung anzusehen.

Die Autoren haben die Spannung nicht direkt gemessen. Ihre Apparate befanden sich, laut Beschreibung auf S. 623, in der Abzweigung eines Hochspannungsstromkreises mit gleichgerichtetem Strom, während, wie die Autoren selbst angeben,

---

[1]) Die Abstoßungskraft wird berechnet:

$$p = e\,\frac{\pi R s}{x^2}\left[2R - r_\beta + \frac{x^2 - B^2}{r_\beta}\right],$$

wo e Ladung des Tropfens, $x = d + R$, d Entfernung des Tropfens von

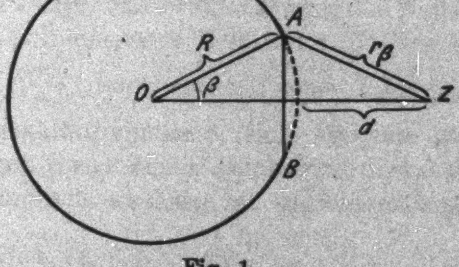


Fig. 1

der Oberfläche der Kugel, Z Tropfen (vgl. Fig. 1), AB Durchmesser der Öffnung bedeuten. s *gleichmäßige* (!) Flächendichte.

„die Spannungsmessung über einen Niederspannungstransformator mit einem Wechselstromvoltmeter geschah“.

Auch hier liegen keine Angaben über die Konstanten des Meßkreises vor.

Es ist zu beachten, daß eine um 10 Proz. fehlerhafte Bewertung der Spannung selbst schon eine Verminderung der Abstoßungskraft um etwa 20 Proz. ergibt.

Wir fügen weiter hinzu, daß in der Arbeit noch der Ausdruck (3) für σ' angegeben wird. Weder den Sinn, noch die Methodik der Berechnung vermochten wir uns zu erklären.

Rostow a. Don, Physikalisches Institut der Nordkaukasischen Universität.

(Eingegangen im August 1927)

8. *Berichtigung zur Arbeit: „Über den Nachweis monomolekularer Ionen in Luft und das Bestehen von Fernkräften zwischen Ion und Gasmolekül“*[1]*;*

von W. Busse

In der genannten Arbeit wird der Einfluß des Wasserdampfes auf die Beweglichkeit der gewöhnlichen Gasionen untersucht. Die mit dem Zylinderkondensator erhaltenen Kurven weisen Knicke auf; die Spannung bei der die Knicke auftreten, nimmt mit wachsender Trocknung ab. Ich glaubte daraus schließen zu können, daß die hervortretenden Knicke auf eine kleinste, im Gemisch vorhandene Ionengröße zurückzuführen seien, deren Beweglichkeit mit zunehmender Trocknung anwächst; ein geringes Anwachsen der Beweglichkeit mit steigender Trocknung war wiederholt auch von anderen Autoren beobachtet worden. Die berechneten Beweglichkeiten erreichen maximal Werte, welche monomolekularen Ionen entsprechen. Es schien daraus hervorzugehen, daß ausschließlich Wasserdampf an die ursprünglich monomolekularen Ionen sich anlagere und die in reinen Gasen vorhandenen Ionen stets mit einer Wasserhülle umgeben seien.

Durch eine kürzlich erschienene Arbeit von H. Schilling[2]) wurde jedoch erwiesen, daß bei Benutzung der Netzkondensatormethode und bei intensivster Trocknung die Beweglichkeit nur bis zu $2{,}45 \frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}} \Big/ \frac{\mathrm{Volt}}{\mathrm{cm}}$, entsprechend einer Ionengröße von fast dreifachem Moleküldurchmesser, sich steigern ließ. Die bei meinen Messungen vorhandenen Knicke sind demnach auf andere Umstände, vermutlich wechselnde, ungleichmäßige Verteilung

---

1) Ann. d. Phys. 81. S. 587. 1926.

2) Heinrich Schilling, Ann. d. Phys. 83. S. 23. 1927. Hinsichtlich aller Einzelheiten der Messung und der Ergebnisse sei auf die ausführliche Arbeit verwiesen.

der Ionenkonzentration, zurückzuführen. Wasserdampf kommt als anlagernder Bestandteil danach nur in geringerem Maße in Betracht. Nach Schillings Ausführungen lagern sich in erster Linie einige Luftmoleküle sehr schnell an das ionisierte Molekül, so daß der Prozeß der Anlagerung kaum experimentell verfolgbar ist, ferner verringern auch Dämpfe entsprechend ihrer vorhandenen Menge die Beweglichkeit.

München, Physik. Institut der Technischen Hochschule, August 1927.

(Eingegangen 20. August 1927)

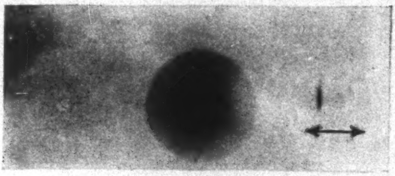


Fig. 1

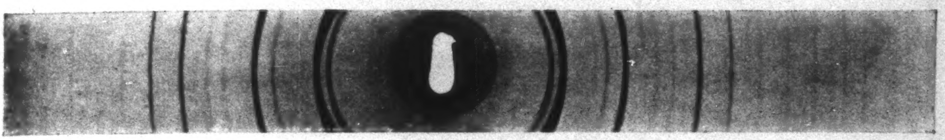
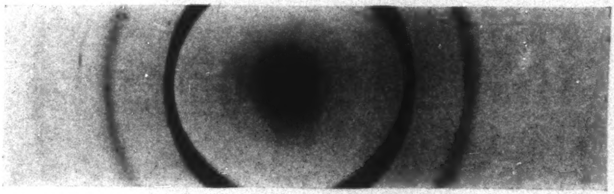
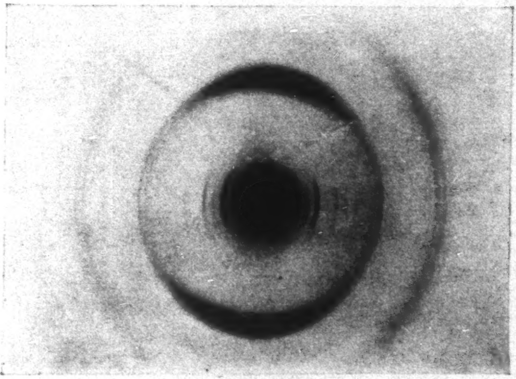


Fig. 2

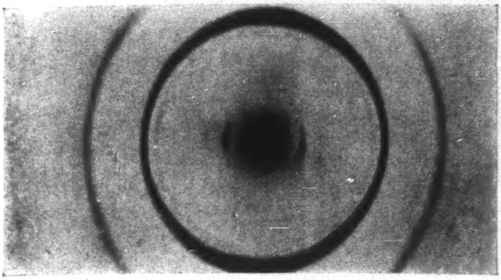


15 CH_2O-Diacetat
Fig. 3



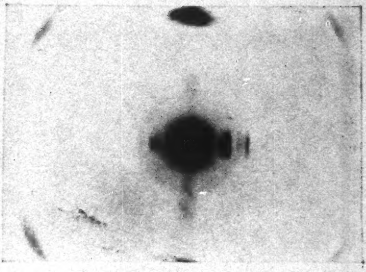
9 CH_2O-Diacetat
Fig. 5

J. Hengstenberg



„11"-CH$_2$O-Dimethyläther

Fig. 9



Gemisch von
10- (11-) 12-CH$_2$O-Dimethyläther

Fig. 10

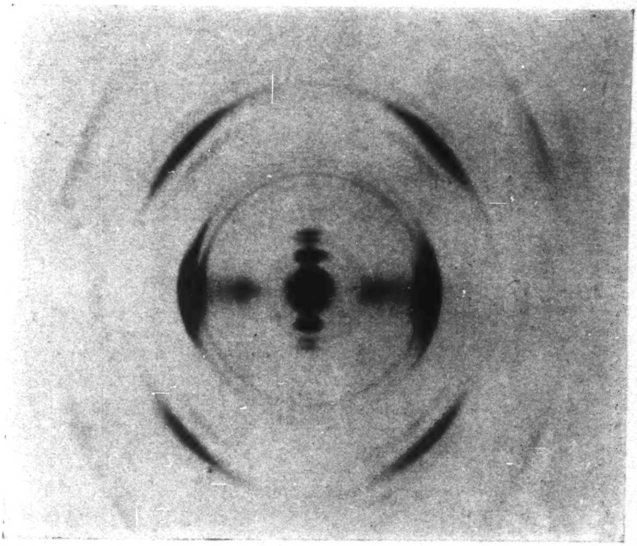


Fig. 11

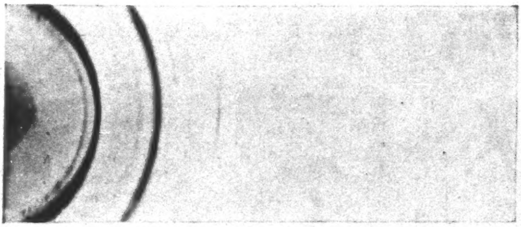
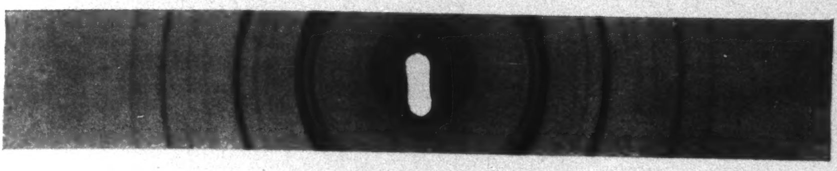
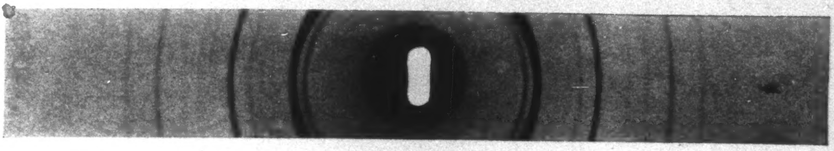


Fig. 12

J. Hengstenberg



Diacetatgemisch



β-Polyoxymethylen
Fig. 13

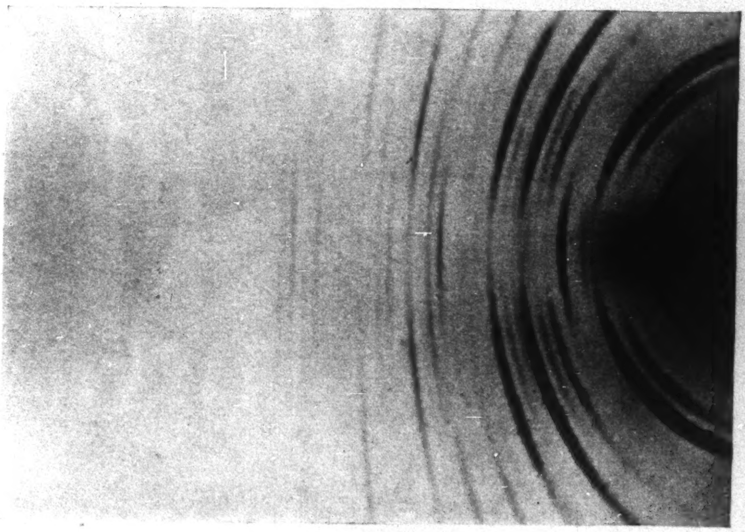


Fig. 14

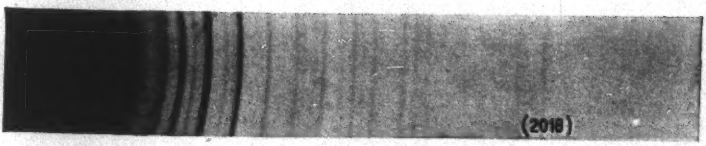
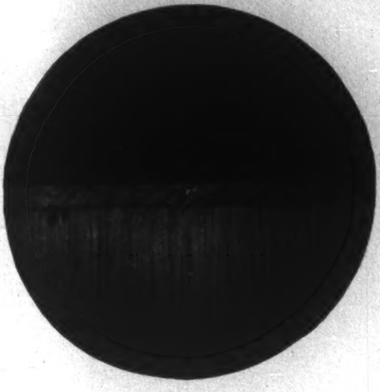


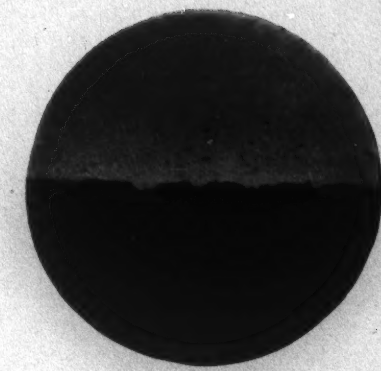
Fig. 15

J. Hengstenberg



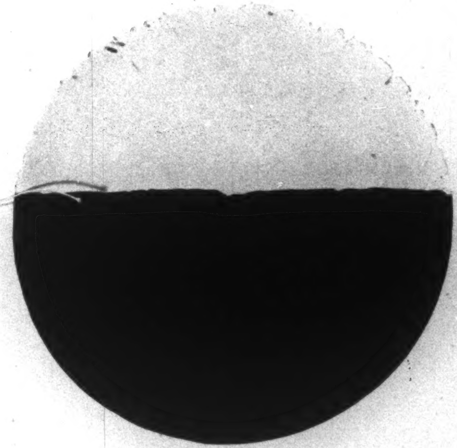
Mikrotommesser bei 30 facher Vergrößerung

Fig. 1



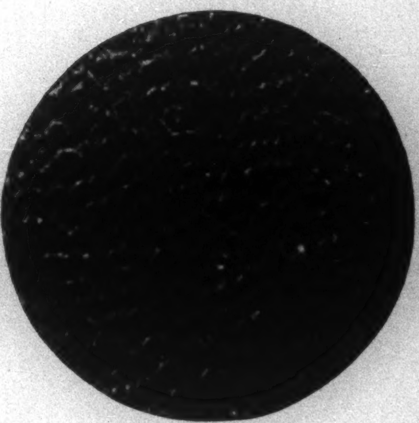
Mikrotommesser bei 800 facher Vergrößerung, beim Abziehen wie in Fig. 5a geführt

Fig. 2



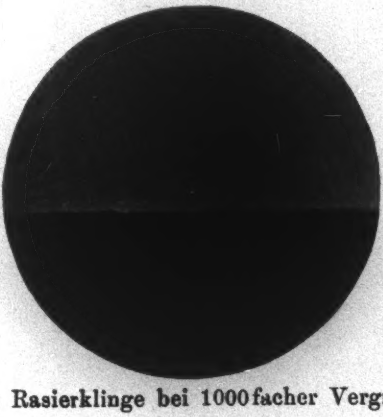
Ein Mikrotommesser bei 800 facher Vergrößerung, beim Abziehen wie in Fig. 5b geführt

Fig. 3



Schnittspuren in Celloidin des Messers von Fig. 2

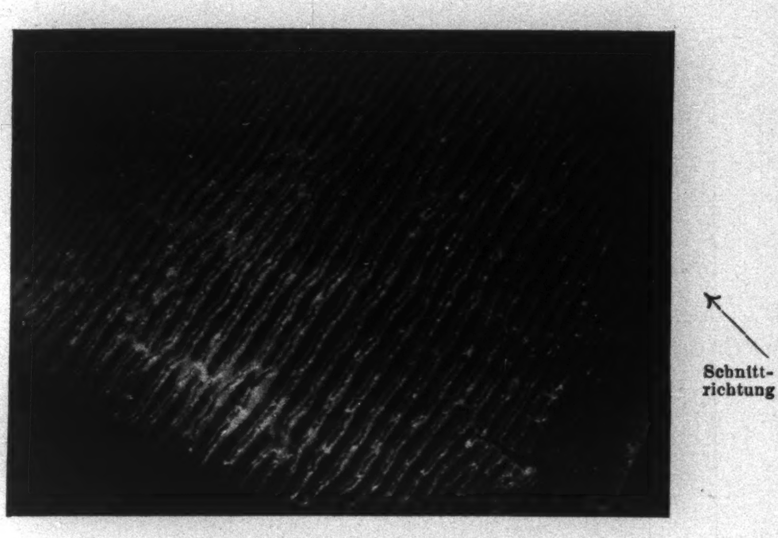
Fig. 4



Die beste Rasierklinge bei 1000 facher Vergrößerung

Fig. 6

F. Jentzsch

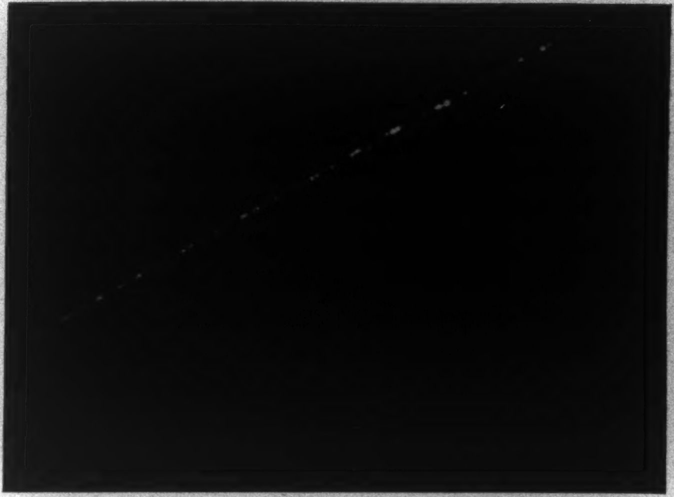

Schnittrichtung

Ein Paraffinschnitt von oben
Fig. 7

Schnittrichtung

Ein Paraffinschnitt von unten
Fig. 8

F. Jentzsch



Gutes Mikrotommesser von oben bei 1200facher Vergrößerung
Fig. 10

Beste Rasierklinge von oben bei 1200facher Vergrößerung
Fig. 11

F. Jentzsch

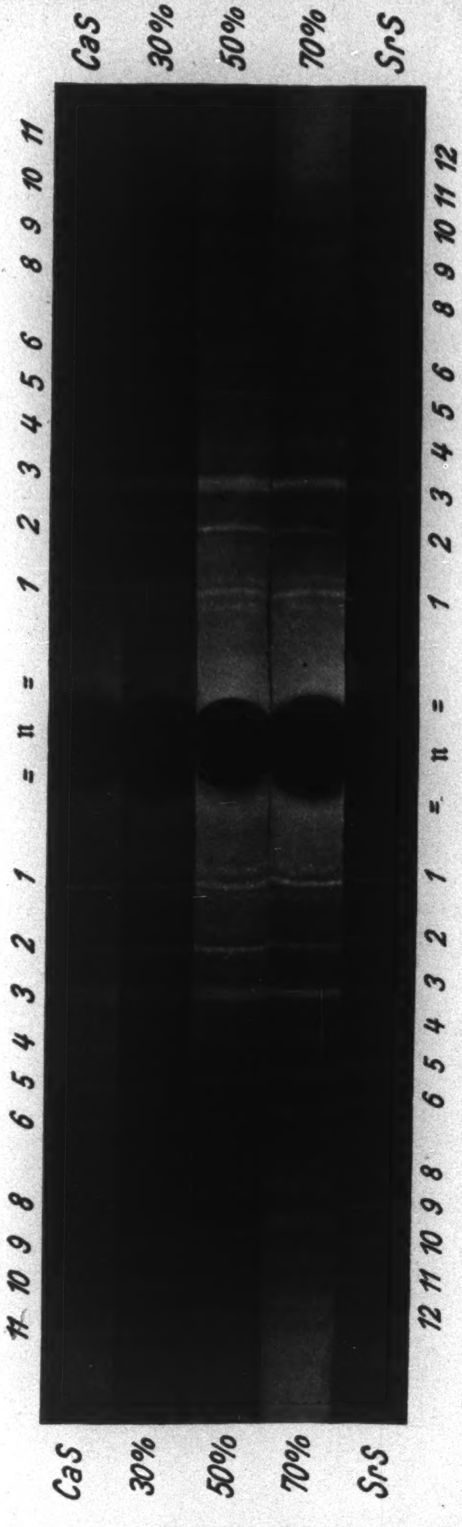

CaS
30%
50%
70%
SrS
11 10 9 8 6 5 4 3 2 1 = n = 1 2 3 4 5 6 8 9 10 11
12 11 10 9 8 6 5 4 3 2 1 = n = 1 2 3 4 5 6 8 9 10 11 12
CaS
30%
50%
70%
SrS

Fig. 2

E. Rumpf

Inhalt

Seite
1. R. Tomaschek. Über die Emission der Phosphore I. Verhalten des Samariums in Sulfiden und Sulfaten. (Hierzu Tafel IX bis XI.) . . . 329
2. Franziska Seidl. Der selbsttönende Kristall als thermischer Effekt . . . 384
3. Alfred Pfeiffer. Über ein Elektrodynamometer sehr hoher Empfindlichkeit . . . 395
4. Alexander Deubner. Die Dielektrizitätskonstanten sehr verdünnter Elektrolytlösungen. (Hierzu Tafel XII.) . . . 429

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Kolberger Straße 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1927 № 19

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 84

---

1. *Über die Emission der Phosphore I. Verhalten des Samariums in Sulfiden und Sulfaten;*

von R. Tomaschek

(Hierzu Tafel IX bis XI)

1.[1]) In einer früheren Arbeit[2]) wurde in der Untersuchung des Baues der Phosphoreszenzspektren der seltenen Erden ein Weg gefunden, der für die Erforschung sowohl der chemischen Struktur der Phosphore und der für die Emission maßgebenden Vorgänge in den Zentren, als auch für die Kenntnis vom Aufbau der seltenen Erden selbst aufschlußreich zu werden versprach und der bereits bis zu einem gewissen Grade daselbst verfolgt wurde. Ein weiterer Fortschritt verlangte vor allem eine genauere Untersuchung der Spektren, um weitergehende und vielleicht sogar quantitative Schlüsse zu erlauben.[3])

Es war zu vermuten, daß viele der in der früheren Arbeit angegebenen Linien sich noch weiter würden auflösen lassen. Durch die Anwendung eines großen Spektrographen konnte eine weitere Auflösung tatsächlich in vielen Fällen erreicht werden und es ist anzunehmen, daß in der vorliegenden Untersuchung die Linien alle vollständig getrennt sind, soweit es sich nicht etwa um besondere Feinstrukturen handeln sollte.

---

[1]) Bei der Durchführung vorliegender Arbeit stand mir eine Unterstützung von seiten der „Deutschen Gesellschaft für Wissenschaften und Künste in der tschecho-slovakischen Republik“ zur Verfügung, wofür ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte. Der experimentelle Teil der Arbeit ist zum größten Teile im radiologischen Institut der Universität Heidelberg in den Jahren 1924—27 ausgeführt worden.

[2]) Ann. d. Phys. 75. S. 109. 1924; im folgenden als A I bezeichnet; Ann. d. Phys. 75. S. 561 1924; im folgenden als A II bezeichnet.

[3]) Auch eine inzwischen erschienene Arbeit von M. Travniček, Ann. d. Phys. 79. S. 237. 1926, zeigte keine weitere Auflösung der Spektren.

Eine zweite Erweiterung der früheren Ergebnisse wurde erreicht durch Ausdehnung der Untersuchungen auf möglichst viele verschiedene Grundmaterialien. Außer den Erdalkalioxyden und -sulfiden wurden auch andere Oxyde, ferner Sulfate und Fluoride in den Kreis der Untersuchung gezogen. Dies gestattete vor allem nun auch eine genauere Untersuchung der in der früheren Arbeit aufgefundenen Zusammenhänge mit den chemischen und kristallographischen Eigenschaften des Grundmaterials.

In dem vorliegenden ersten Teile sind nur die experimentellen Tatsachen, soweit sie die Sulfide und Sulfate betreffen, beschrieben. Eine Behandlung der Beziehungen der einzelnen Spektren untereinander, sowie der Gesetzmäßigkeiten in den einzelnen Spektren erfolgt erst in einem zusammenfassenden Schlußteil, nach Mitteilung der an Oxyden und Fluoriden, sowie an Mischphosphoren erhaltenen Ergebnisse.

2. Die folgenden Untersuchungen wurden zunächst in der Hauptsache auf die Spektren des Samariums beschränkt. Es geschah das, weil das Samarium, wie früher untersucht, nur eine einzige zusammengehörige Liniengruppe besitzt, die erhaltenen Spektren also tatsächlich die verschiedenen Möglichkeiten der Emission für eine eindeutig bestimmte Bindungsart des Samariumatoms wiedergeben.[1] Hierzu kommt, daß die Spektren sehr übersichtlich gebaut sind und sich über einen kleinen Bereich erstrecken, so daß es möglich war, selbst bei großer Dispersion das gesamte Samariumspektrum auf einmal zu erhalten. Schließlich ist das Samarium so außerordentlich phosphoreszenzfähig, daß es durch Verunreinigungen nur wenig beeinträchtigt wird und im Gegenteil die Spektren verunreinigender anderer Metalle unterdrückt. Solche Verunreinigungen anderer seltener Erden waren übrigens in den von mir in dieser Untersuchung benutzten Präparaten nicht merklich, und ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Hofrat Freiherrn **Auer von Welsbach** danken, der mir seine reinsten Präparate zur Verfügung stellte, so daß den mitgeteilten Spektren ein großer Grad von Definiertheit zukommt.

3. *Versuchsanordnung.* — Die Untersuchung wurde ermög-

---

[1] A II, S. 582.

licht durch die Verwendung eines großen lichtstarken Glasspektrographen mit drei Glasprismen von Steinheil. Die im folgenden wiedergegebenen Aufnahmen haben Originalgröße und sind durchweg mit dem Telesystem aufgenommen. Die Breite des Spaltes variiert von 0,02—0,2 mm. Als Vergleichsspektrum wurde das Neon- und Argonspektrum, wie es eine Glimmlampe liefert, genommen, und zwar stets mit der gleichen Spaltbreite, wie bei den Phosphoreszenzaufnahmen. Die Temperatur des Raumes blieb während der Aufnahmen so weit konstant, daß eine merkliche Verwaschung der Linien durch Temperaturschwankungen nicht beobachtet werden konnte, obwohl die Dauer der Aufnahmen, die im allgemeinen 20 bis 30 Minuten betrug, manchmal auch auf mehrere Stunden ausgedehnt wurde. Da die leuchtende Phosphorfläche auf den Spalt mit Hilfe eines Kondensors abgebildet wurde, zeigen viele der Aufnahmen auch die Ungleichmäßigkeiten in der Leuchthelligkeit der einzelnen Teile des Phosphormaterials, das wegen der eintretenden Druckzerstörung nicht zu weitgehend pulverisiert werden konnte. Da dieser Umstand es aber gestattet, auf einer Aufnahme nebeneinander Stellen sehr verschiedener Belichtungszeit abzubilden, wurde diese Ungleichmäßigkeit in der Beleuchtung des Spaltes im allgemeinen nicht beseitigt und auch auf den Tafeln wurden zur Wiedergabe solche Spektren ausgewählt, welche möglichst viele Einzelheiten erkennen lassen. Wenn es erwünscht war, gleichmäßig helle Spektrallinien zu erhalten, genügte es, während der Aufnahme von Zeit zu Zeit den Kondensor ein wenig in der Vertikalen zu verschieben.

Nachdem die früheren Untersuchungen gezeigt hatten, daß die Phosphoreszenzspektren des längeren Nachleuchtens identisch sind mit den während der erregenden Bestrahlung erhaltenen, wurde im folgenden stets während der Erregung photographiert. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, welche mit verkupferten Goerz-Scheinwerferkohlen bei einem Strom von 30—50 Wb. gebrannt wurde. Das durch einen sehr lichtstarken Quarzkondensor gesammelte Licht durchsetzte einen Absorptionstrog, in welchem zwischen zwei, etwa 1 mm dünnen, gut ultraviolettdurchlässigen Spiegelglasscheiben verdünnte Kupfersulfatlösung, die mit etwas Schwefelsäure angesäuert war, langsam durchströmte. Hieraut folgte ein Filter aus 2 Scheiben von *VUV*-Glas. Das Gebiet des erregenden Lichts reichte so von etwa 400—280 mμ. Es wurde nach der kurzwelligen Seite hauptsächlich durch die Absorption des *VUV*-Glases begrenzt. Für die im vorliegenden beschriebenen Sulfid- und Sulfatphosphoreszenzen zeigte es sich in allen Fällen zur Erregung ausreichend. Vor dem Spalt des Spektrographen befand sich ein Trog mit Kaliumbichromatlösung, welche für den untersuchten Spektralbereich durchsichtig ist, aber gestreutes und reflektiertes violettes und ultraviolettes Licht wirksam absorbierte. Versuche mit Erregung durch Kathodenstrahlen, die ebenfalls in größerer Zahl angestellt wurden, und deren Durchführung, wie früher angegeben¹), erfolgte, zeigten keine abweichenden Resultate.

Die Phosphore befanden sich für die Messungen bei tiefen Temperaturen in Quarzröhrchen von etwa 15 mm Durchmesser, welche einen Aluminiumstab enthielten, dessen oberes Drittel etwas abgedreht war, so daß in den entstehenden Zwischenraum zwischen Stab und Röhrchenwand der Phosphor gefüllt werden konnte. Diese Röhrchen wurden nach der Füllung gut verkittet und in ein doppelwandiges Vakuumgefäß aus geschmolzenem Quarz getaucht, in welches die flüssige Luft gefüllt wurde, und zwar so, daß sie nur bis an den unteren Rand des Phosphors reichte. Es zeigte sich nämlich, daß die verwendete flüssige Luft eine große Zahl sehr scharfer Absorptionsstreifen im Rot und Gelb besaß, die wohl organischen Verunreinigungen angehören. Für die Aufnahme bei gewöhnlicher Temperatur wurde entweder das Vakuumgefäß entfernt, oder der Phosphor in einem mit einer Quarzplatte verschlossenen Trog, der auch heizbar war, untergebracht.

Die effektiven Temperaturen der leuchtenden Phosphorschicht dürften infolge der großen Konzentration des erregenden Lichtes höher als die gemessenen sein. Es zeigte sich jedenfalls, vor allem aus der Temperaturabhängigkeit der Leuchtintensität, daß nicht so sehr das Momentanleuchten, als das Leuchten von Dauerzentren kurzer Dauer den Hauptteil des emittierten Lichtes bildeten. Durch die infolge des Rot- und

---

1) A I, S. 114.

Ultrarotgehaltes des gefilterten erregenden Lichtes bewirkte Ausleuchtung dürfte diese Beteiligung der kurzen Zentren noch wesentlich gesteigert gewesen sein.

A. Sulfidphosphore

4. *Die Spektren der Sulfide.* — Im folgenden seien zunächst die Spektren des Samariums in den Sulfidphosphoren mitgeteilt. Als Grundmaterial wurde verwendet MgS, CaS, SrS, BaS und ZnS. Die Herstellung der Phosphore erfolgte, soweit nicht schon in der ersten Arbeit untersuchte Präparate verwendet wurden, in der daselbst angegebenen Weise. Die nach der Methode von Lenard-Klatt hergestellten Erdalkalisulfide sind also noch stark sulfathaltig. Es war das einer der Gründe, auch die Phosphoreszenz der Sulfate genauer zu untersuchen, um über die Einheitlichkeit der gefundenen Sulfidspektren im klaren zu sein. Obwohl, wie Abteilung B der vorliegenden Arbeit zeigt, die Sulfate sehr helle Phosphoreszenzspektren des Samariums geben, hat sich der Sulfatgehalt der Sulfidphosphore nicht störend gezeigt, und selbst die hellsten Sulfatlinien sind in den Sulfidspektren auch nicht andeutungsweise und zwar auch nicht im Momentanleuchten aufgetreten. Dieses Ergebnis ist um so bemerkenswerter, als bereits die minimalsten Spuren von Oxyd sich durch das Oxydspektrum verraten.[1]

Die Tafel IX zeigt die direkten Aufnahmen, um einen genaueren Begriff von dem Aussehen der Spektren und ihrer schwer zu beschreibenden mehr oder weniger großen Schärfe, sowie dem Verhalten des kontinuierlichen Untergrundes zu geben. Tafel IX, Bild 1 zeigt die Spektren bei Zimmertemperatur, Tafel IX, Bild 2 bei etwa -150^0.

Die Tabb. 1—5 geben die erhaltenen Messungsresultate wieder[2]). Die Genauigkeit der Messungen, die mittels eines Zeissschen Komparators vorgenommen wurden, beträgt im Mittel 1 Å; bei den scharfen Linien, vor allem in MgS und ZnS und bei tiefen Temperaturen zeigten die Messungen Fehlergrenzen von etwa 0,3 Å. Bei den unscharfen, vor allem den schwachen Linien, ist die Genauigkeit etwas geringer und die Fehlergrenze kann da wohl bis 3 Å steigen. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte durch graphische Interpolationen aus

---

1) A I, S. 127.

2) Abkürzungen: f. = scharf; s. = sehr; z. = ziemlich.

Tabelle 1.

Z. T.

Nr.	λ in Å	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1	6720	1	diff.	
2	6700	3	„	
3	6678	2	„	
4	6658	3	—	langwellige Kante einer
5	6644	2	diff.	mit 5 verbundenen Band
6	6631,8—(6628)—6623,9	4	s. diff.	
7	6620,5	2	f.	
8				
9	6611,6	4	f.	
10	6602	2	f.	
11	6000,3—6597,5—6594,0	5	z. f.	
12	6583,3	4	etw. diff.	
13	6573,0—6569,3—6565,3	8	z. f. breit	
14				
15				
16	6544,5	4	diff.	
17				
18				
19	6525,8—6521,6—6517,8	7	breit	
20	6483,8	3	etw. diff.	
21	6473,7	2	s. diff.	
22	6437,2	2	etw. diff.	verbunden mit 20
23	6431,8	3	diff.	hier endet der mittelschw.
24	6406	2	etw. diff.	[Untergrund verbund. m. 2
25	6218	2	diff.	
26	6199	1	„	
27	6180	1	„	
28	6170	1	s. diff.	zusammenhängend mit 2
29	6158	1	„	
30	6138,0—(6134,6)—6131,2	3	„	viell. doppelt; längerwell
31	6124,8	2	f.	kompl. u. d.
32	6112,0	6	z. f.	
33				
34	6101,2	8	„	
35	6090,8	2	„	
36	6080,1	3	„	
37	6071,0	1	diff.	vielleicht doppelt
38				
39	6050,7	7	z. f.	
40				
41	6040,0	5	„	
42	6018,0	3	diff.	nach kurzen λ verwaschen
43	5989	0		bis 6008
44	5982	1		
45	5972,4	3	etw. diff.	
46	5964	2	diff.	bei 596 Ende des kont.
47	5942	0	s. diff.	Spektrums
48	5912	1	diff.	

MgSSm

—150°

λ in Å	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	$\nu_{cm^{-1}}$
				14877
				14921
				14970
				15027
6627	1	s. diff.	angedeutet	15086
				15100
6613,7	4	s. f.		15116
				15121
				15143
6600,0	5	s. f.		15147
6587,3	4	f.		15176
6571,7	8	f.		15213
6564,0	1	f.		15230
6558,2	1	f.		15244
6545,5	4	f.		15273
6533,8	2	f.		15301
6529,4	1	f.		15311
6524,4—6522,8—6520,3	9		nach längeren λ steil	15327
6483,7	4	f.	[abfallend	15419
				15443
				15530
				15543
				15606
				16078
				16127
				16177
				16203
				16235
6138—(6136)—6134	1	s. diff.		16293
6127,6	2	f.	nach kürzeren λ lang-	16315
6116,0	7	etw. breit	[sam abfallend	16346
6108,2	4	etw. unf.		16367
6103,8	5	"	verbunden mit 33	16379
6093,2	3	f.		16407
6081,6	2	f.		16438
6073,9	2	f.		16459
6060,8	1	s. f.		16495
6052,0	9	f.		16519
6045,5	1	f.		16537
6040,3	4	f.		16551
6017,8	3	f.		16613
				16698
				16712
				16739
				16763
				16825
				16910

Tabelle 1.

Nr.	λ in Å	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
49	5836	2	s. diff.	
50	5808	0	diff.	
51	5790	1	"	
52	5760,7	8	etw. diff.	
53	5740,2—5732,8—5725,9	10	diff. s. breit	wohl doppelt
54				
55	5715,8	1	z. f.	verbunden mit 53
56	5707,3			langwelliges Ende einer mit [57 verbundenen Bande
57	5695,5	6	f.	
58				
59				
60	5686,0	9	s. f.	zwischen 60 und 63 starker Untergrund
61				
62				
63	5667,3	4	f.	
64	5634,7	2	diff.	
65	5622,0	4	f.	
66	5606,3	2	diff.	560 Ende d. kont. Spekt.
67	5574,0	4	f.	

Tabelle 2.

Z. T.

Nr.	λ	Int.[1]	Beschaffenheit	Anmerkung
1				
2	6636—6630—6627	2	diff.	vielleicht doppelt
3	6611	4	"	
4				
5				
6	6588—6576—6571	5	"	merklicher Untergrund
7				
8	6568—6556—6548	4	"	
9				
10				
11	6519—6516—6512	4	etw. unf.	
12				
13				
14	6500—6497—6492	2	diff.	
15	6485—6477—6471	5	"	
16				
17	6450—6445—6439			
18	6430—6427—6417			

---

[1] Zu diesen Intensitätsangaben (aus den Aufnahmen geschätzt), vergleiche

MgSSm (Fortsetzung)

λ in Å	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	$\nu_{cm^{-1}}$
5841,5—(5838)—5836,1	1	s. diff.		17124
				17213
5784,8—(5781)—5778,8	1	„	etw. unf. nach kürzeren λ	17293
5762,7	4			17348
5736,7	7	f.		17427
5733,8	10	f.		17436
		etw. diff.		17490
5703,3	2	diff.		17529
5697,8	8	f.		17546
5693,5	2	f.		17559
5690,8	2	f.		17567
5687,0	7	f.		17579
5677,9	2	f.		17607
5672,4	1	f.		17624
5664,8	4	f.		17648
				17742
				17782
				17832
				17935

CaSSm (*h*-Spektrum)

−150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	$\nu_{cm^{-1}}$
6638	2	diff.	verbunden mit 2	15061
6628,5	3	„		15082
6615	4	„	etwas verbunden mit 4	15113
6607,4	3	„		15130
6598,5	2	f.		15151
6579,8—6570,8	4	diff.	nach längeren λ langsam abfallend	15194 15214
6563,8	2	„	verbunden mit 3	15231
6555,0	3	etw. diff.	gegen kürzere λ steil abfallend	15251
6540,6	3	f.		15285
6530	1	f.		15310
6520	0		fraglich	15333
6515,4	5	etw. diff.	n. läng. λ langs. abfall.	15344
6511	0		fraglich	15354
				15387
6483,0	4	f.	etwas verbunden mit 16	15421
6472,8	3	f.		15445
				15512
				15555

auch die genaueren der Tab. 7.

Tabelle 2. CaSSm

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
19				
20				
21				
22	6137	1	s. diff.	
23				
24	6099—6085	3	„	
25				
26	6059—6057—6055	10	z. f.	+200°: 6056,8
27				
28	6029	2		verbunden mit 29
29				
30				
31	6010—6008—6006	8	„	+200°: 6009,5
32				
33	5978—5971	3	diff.	
34	5946	4	z. f.	
35				
36				
37	5775—5767	3	diff.	
38				
39				
40				
41	5733—5725	4	„	nach kürzeren λ langsam abfallend
42				
43				
44	5699—5697—5695	10	etw. breit	+200°: 5696,8
45				
46				
47				
48				
49	5658—5657,4—5654	9	„	+200°: 5656,7
50				
51	5634—5621	8	diff.	vielleicht doppelt
52	5600—5598—5596	5	f.	+200°: 5597,8
53				
54				
55	5561—5560—5558	8	z. f.	+200°: 5559,8

(*h*-Spektrum). (Fortsetzung)

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	$\nu_{cm^{-1}}$
*6163,0	3	diff.		16221
*6155,0	2	„		16242
6147—6142,5—6139	3	s. diff.		16275
6134	0			16298
6113	3	z. f.		16354
6098—6092—6086	3	s. diff.	kurzwelliger Begleiter: [6082,6	16410
6067,0	3	f.		16478
6059—6058,0—6056,5	10	z. f.		16502
6042	0			16546
6027	0			16587
6021,7	2	f.		16602
6015	2	„		16620
6008—6007,8—6005,8	10	z. f.		16642
5994,8	2	„		16676
5973	0			16737
5945	0			16816
*5818,4	0			17182
*5802,7	0			17228
5761,8	2	diff.		17351
*5760,4	3			17355
*5756,0	3			17368
*5751,4	3			17382
5731,5	3	„		17443
5724,5	2	„		17464
*5709,0	3			17511
5697,7	10	z. f.		17546
*5689,2	5			17572
5679	1	f.		17604
5671,8	3	„		17626
5664,0	3	„		17650
5656,6	10	z. f. breit		17673
5645	2	f.		17710
5633—5620	1	diff.	scheint dreifach	17744 17785
5599,5	2	f.		17540
*5589	0			17887
*5571	1			17944
5559,5	2	„		17982

Die mit * versehenen Linien sind nicht an allen Präparaten beobachtet.

Z. T. **Tabelle 3.**

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1	6600,2—6590,0—6588,2	4	s. diff.	Grund Int. 2; zusammenh.
2	6579,5 — 6571,8	4	„	[mit
3	6552 — 6524	8	Bande	darin 4
4	6538,4—6536,8—6534,0	6	f.	ν: 15293,8
5				
6				
7	6500 —(6497) —6494	4	diff.	
8				
9				
10	6474 — 6465	4	diff.	Untergrund (10—11) Int.
11	6459 — 6452	4	diff.	zusammenhängend mit 10
12	6436 — 6431	4	diff.	Untergr. (12—13) Int. $3^{1}/$
13	6421 — 6414	4	diff.	zusammenhängend mit 12
14	6389	1	diff.	
15	6350	0	diff.	fraglich
16	6124	1	etw. diff.	
17	6111	1	etw. diff.	zusammenhängend mit 18
18	6105	2	diff.	
19	6066,4—6064,2—6062,0	5	diff.	hat ein. Ausläufer bis 6076
20				
21				
22				Untergrund (23—24) Int. 2; von da etwa 3, dann rasch steigend
23	6037,8—6034,0—6030,3	9	diff.	
24				
25				
26	5996,0—5993,2—5990,1	7	diff.	nach läng. λ verwasche
27				
28				
29				
30	5968 —(5966) —5964	3	diff.	
31	5934,0—5933,4—5931,9	5	f.	nach kürz. λ verwasche
32	5862,5	0	diff.	
33	5742,7—5740,3—5739,4	4	etw. unf.	
34	5730,2	8	f.	Breite etwa 1 Å
35	5723,2	5	f.	
36	5709 — 5702	8	s. diff.	vielleicht doppelt
37				
38	5683,9—5679,5—5675,7	10	diff.	Untergrund (38—39) Int.
39				
40				
41				
42	5644,2—5641,2—5637,7	8	diff.	
43				
44				
45	5620,0	4	z. f.	kurzwelliges Ende des starken Hintergrundes
46	5604	2		
47	5588,5—(5587)—5585,7	6	unf.	
48	5550,0	5	etw. unf.	
49	5526	0	diff.	
50	5493	0	diff.	

SrSSm −150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$
6590 — 6576	1	diff.		(15170) (15203)
6534	1	f.		15300
6520,2	2	f.		15338
6509,0	1	f.		15359
6498,8	6	f.		15383
6484,8	2	f.		15416
6473,9	2	f.		15442
6465,3	6	f.		15463
				(15486)
				(15535)
				(15578)
				15648
				15744
				16325
				16359
				16375
6068,0	2	f.		16475
6062,3	2	f.		16491
6051,9	2	f.		16519
6042,4	6	f.		16545
6034,6	8	etw. unf.	hat viell. einen kurzwelligen Begleiter	16566
6022	2	f.		16601
6008,0	4	f.		16640
5999,4	8	f.		16664
5993,2	6	f.	verbunden mit 28	16681
5990,0	6	f.		16690
5979	2	f.		16721
				(16757)
				16849
				17053
5741,0	4	etw. unf.		17414
5729,5	3	f.		17449
5722,0	4	f.		17472
5704	3	diff.		17527
5696	3	diff.		17551
5682,1	6	etw. diff.	zusammenhäng. mit 39	17594
5679,0	10	z. f.		17604
5659,1	6	f.		17666
5648,7	8	f.		17698
5642,8	8	f.	zusammenhäng. mit 43	17717
5639,5	8	f.		17727
5630,3	6	f.		17756
5619	1	—		17792
				17839
5586	2	—		17895
5550	4	f.		18013
				18091
				18200

Tabelle 4.

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1				
2	6549	2		Max in breiter Bande von 6566—6499; zweites Max. bei 6516
3	6492	2	unf.	
4				
5				
6				
7				
8				
9	6450	3	diff.	doppelt? Max. in breiter Bande von 6455 bis 6409
10	6414	3	"	doppelt?
11				
12				
13				
14	6020	6	diff.	
15				
16				
17				
18	5987	4	z. f.	
19				
20				
21	5927	3	f.	
22				
23				
24				
25	5716	3	z. f.	doppelt?
26	5697	2	"	
27				
28				
29				
30	5670,0—5667,8—5664,6	10	"	
31				
32				
33				
34	5632	4	s. diff.	
35				
36	5580	3	etw. diff.	
37	5548	2	z. f.	

BaSSm

−150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	$\nu_{cm^{-1}}$
6560,0	1	diff.		15240
6542,0	2	"		15282
6496,0	1	"		15390
6487,4	5	"	zusammenhängend m. 5	15410
6484,8—6483,0—6480,8	6	z. diff.		15421
6471	2	diff.		15449
6466	2	"		15461
6453,2	5	"		15492
6432	1	"		15543
6420	1	"		15572
6056	1	s. diff.		16508
6042	2	diff.	zusammenhäng. mit 13	16546
6036	2	"		16563
6024,5—6022,4—6020,8	7	etw. diff.	scharfe Kante gegen kurze λ	16000
6017,3—6016,0—6015,0	6	unf.	ziemlich symmetrisch	16618
6006,4	1	diff.	vielleicht doppelt; Mitte zw. den Linien	16644
5999,5	6	z. f.		16663
5988,0	7	diff.	verbunden mit 19	16695
5980,0	3	"		16718
5972,3	2			16739
				(16839)
5927	1			16867
5899	1			16947
5741	1			17414
5716 — 5713	3	diff.	wohl doppelt 5714,5	(17495)
5698	2	"		17545
5690	1	"		17570
5683	0			17591
5672,7	7	"		17623
5668,0—5666,4—5664,4	10	"		17643
5653,0	8	"	verbunden mit 132	17685
5648,5	2	"		17699
5638,5	7	"		17730
5632,2	6	"	nach kürzeren λ allmählich abfall., wahrscheinl. Begleiter	17750
5623,3	8	s. diff.	wahrscheinl. kürzerwell. Begleiter	17778
5582	1	diff.		17910
5548	1	"		18029

Z. T. Tabelle 5

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1				
2				
3	6602	2	diff.	
4				
5				
6				
7	6543,3—6541,5—6539,1	10	z. f.	verbunden mit 8
8	6536,3	6	etw. diff.	
9	6520,8	4	z. f.	
10				
11	6509,1	2	f.	
12	6502,1	2	f.	
13	6432,7	3	diff.	
14	6418,7	1	etw. diff.	
15	6375,4	2	z. f.	
16	6279,9	0	—	
17				
18				
19				
20				
21	6143,8	1	—	
22				
23				
24				
25				
26	6065,8	4	f.	
27				
28				
29				
30				
31				
32	5918,8	2	diff.	
33				
34				
35				
36	5764,0	2	diff.	
37				
38	5750,5	4	etw. diff.	
39				
40	5730	0	diff.	
41	5716	0	diff.	
42	5701,0	6	diff.	zusammenhängend mit 4
43	5698,5	6	diff.	
44	5695,3	4	diff.	nach kürzen λ bis 5692,0
45	(5692,0)	—	—	Fortsetzung von 46
46	5687,0	2	z. f.	
47	5681,8	4	z. f.	
48				
49	5614,0	1		
50	5566	1		

ZnSSm (hoch geglüht) −150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	$\nu_{\mathrm{cm}^{-1}}$
6614,0	1	z. f.		15115
6604,8	3	diff.	zusammenhängend mit 3	15136
6602,1	4	diff.		15142
6593,5	1	f.		15162
6588,7	1	f.		15173
6554,3	4	s. f.		15253
6541,2—6539,5—6538,2	10	f.	gegen lange λ etwas schwächer abfallend	15287
6534,1	6	s. f.		15300
6519,0	5	f.	zusammenhängend mit 10	15335
6516,6	4	f.		15341
6510,0—6508,2—6507,3	8	f.	gegen längere λ allmählich abfallend	15361
6501,0	1	s. f.		15378
6432,0	1	etw. diff.		15543
				15575
6375,5	1	etw. diff.		15681
				15920
6251,3	1	etw. diff.		15992
6227,8	1	etw. diff.		16027
6216,8	2	z. f.		16081
6211,2	8	z. f.		16095
6143,7	1	f.		16272
6139,2	3	f.		16284
6128,0	2	diff.	nach längeren λ allmählich abfallend	16314
6076,3	1	f.		16453
6068,0	1	f.		16475
				16481
6062,4	5	f.		16491
6058,4	1	etw. diff.		16501
6051,3	2	diff.	zusammenhängend mit 30	16521
6048,3	2	diff.		15529
6040,0	5	f.		16552
				16891
5788,8	1	f.		17270
5776,7	1	f.		17306
5769,0	1	f.		17329
5762,0	1	f.		17350
5755,5	2	f.		17370
5752,0	8	etw. diff.		17380
5747,3	5	etw. diff.		17395
				17447
				17490
5702,1	1	f.		17532
5699,8	6	s. f.		17539
5696,5	5	f.		17550
5692,8	4	f.		17561
5684,5	2	s. f.		17587
5682,0	4	f.		17594
5679,8	2	f.		17601
				17808
				17961

einer durch eine große Zahl von Eisenlinien, sowie Neon- und Argonlinien gewonnenen Dispersionskurve unter Bezugnahme auf die stets mitphotographierten Neon- und Argonlinien.

Die Intensität wurde aus den Aufnahmen geschätzt. Es ist wahrscheinlich, daß die sehr hellen Linien etwas zu niedrig geschätzt sind. Es wurden nach längeren Vorversuchen stets Agfa panchromatische Platten benutzt, welche auch nach dem langwelligen Ende ausreichten, da okulare Beobachtungen gezeigt hatten, daß keine Linien von größerer Wellenlänge als etwa 675 mμ vorhanden waren. Um die spektrale Verteilung der Sensibilisatorempfindlichkeit zu eliminieren, wurden die Intensitäten der Aufnahmen mit okular geschätzten Intensitäten verglichen. Es zeigte sich keine wesentliche Abweichung im beobachteten Spektralgebiet (680—550 mμ) von der Empfindlichkeitsverteilung des Auges, so daß eine merkliche Fälschung der photographischen Schätzungen gegenüber den aus okularen Beobachtungen sich ergebenden durch die ungleichmäßige spektrale Verteilung der Sensibilisierung nicht anzunehmen ist. Die angegebenen Wellenzahlen (cm^{-1}) sind auf Vakuum reduziert und gelten für die bei tieferen Temperaturen auftretenden Linien. Nur wo solche fehlen, gelten sie für bei Zimmertemperatur erscheinende Linien.

Die Zahlen der Tabellen, vor allem die auf Zehntel Å angegebenen Linien sind meist Mittelwerte von Messungen an verschiedenen Platten von Aufnahmen meist auch verschiedener Phosphore. Die Verschiedenheiten der Wellenlängen bei Zimmertemperatur und -150° beruhen einerseits auf der etwas geringeren Genauigkeit der Messungen der bei Zimmertemperatur aufgenommenen Spektren, da diese unschärfer sind, andererseits aber auch auf Intensitätsänderungen der Linienkomplexe durch Aufspaltungen. Eine direkte Verschiebung der Linien mit der Temperatur scheint nicht im merklichen Maße aufzutreten.

Um die Gesetzmäßigkeiten besser erkennen zu lassen, sind in Fig. 1 die einzelnen Spektren etwas schematisiert und mit den Wellenzahlen als Abszisse wiedergegeben. Die Höhe der einzelnen Linien ist proportional ihrer geschätzten Helligkeit.

5. *Bemerkungen zu den Tabellen 1—5* (vgl. auch Tafel IX). — Wie bereits früher festgestellt, zeigen alle diese Spektren

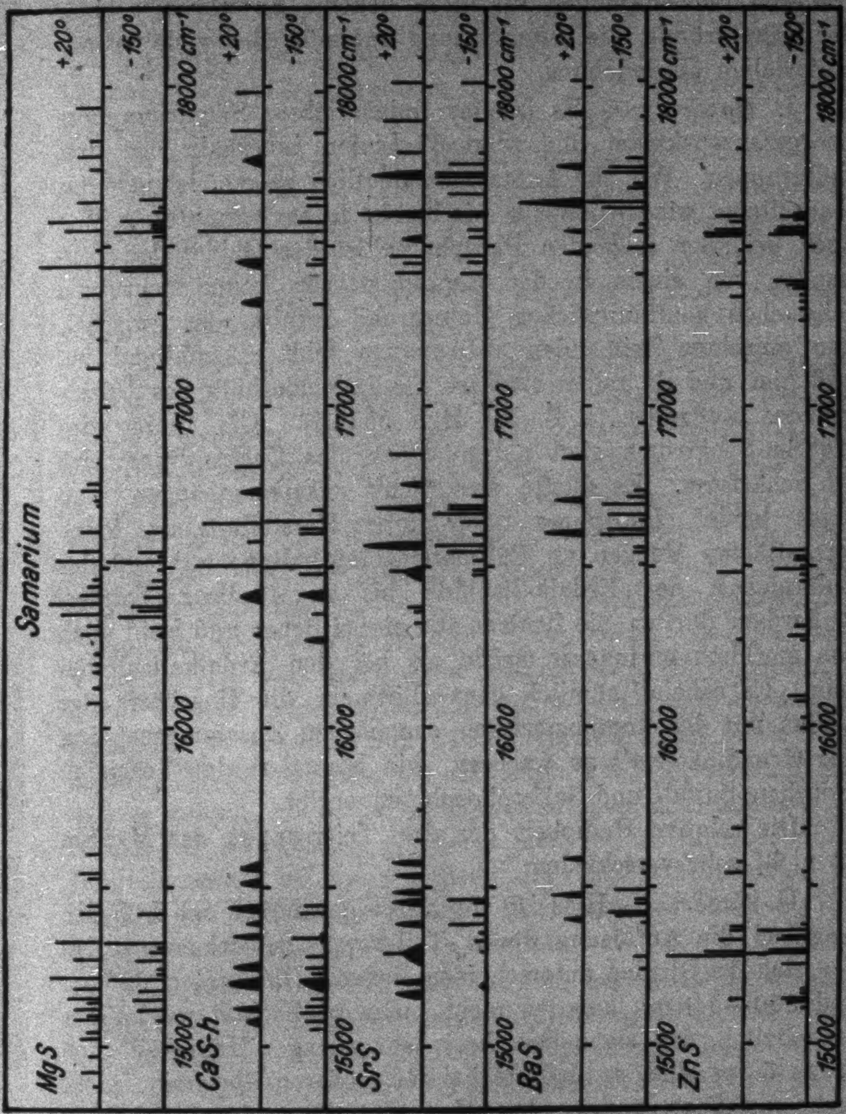


Fig. 1. Spektren des Samariums in verschiedenen Sulfiden

eine deutliche Gliederung in drei Teilgruppen.[1]) Der Aufbau der Teilgruppen zeigt sich allerdings nun bei der vollständigen Auflösung als wesentlich komplizierter (vgl. Fig. 1) als die früheren Beobachtungen vermuten ließen. Es war dies einer der Hauptgründe, die Untersuchung auf möglichst viele Grundmaterialien auszudehnen.

---

[1]) Über eine Erweiterung dieser Zahl bei den Sulfaten vgl. Abschnitt 12 dieser Arbeit.

I. *MgSSm.*[1]) — Es ist das linienreichste Samariumphosphoreszenzspektrum und zeigt 67 Linien innerhalb der drei Teilgruppen. Wie die Aufnahmen deutlich zeigen, ist jede der Hauptlinien wieder doppelt, wie bereits früher vermutet.[2]) Wie auch bei allen folgenden Phosphoren ist das Gebiet der Teilbanden von einem in den Reproduktionen kaum sichtbaren schwachen kontinuierlichen Untergrund erfüllt, der zwischen den einzelnen Teilbanden vollkommen fehlt. Auffallend ist, daß hier und da selbst stärkere Linien außerhalb des Untergrundes auftreten (z. B. bei MgS 5574,0). Die Linien des MgSSm-Spektrums sind neben denen des ZnSSm-Spektrums die schärfsten. Es dürfte dies damit zusammenhängen, daß diese beiden Phosphore nach ihrer Herstellungsart keine wesentlichen Mengen an Füllmaterial enthalten, während der Sulfatgehalt der Erdalkalisulfide bis zu 40 Proz. beträgt. Außerdem dürften die Zentren von einheitlicher und wohl auch von merklich geringerer Größe als bei den Erdalkalisulfiden sein. Es scheint nämlich ganz allgemein die Unschärfe der Linien mit der komplizierteren chemischen Zusammensetzung des Grundmaterials zu wachsen, wie besonders der Vergleich zwischen Sulfid- und Sulfatphosphoren ergibt.

Die relative Helligkeit der drei Teilgruppen des MgSSm ist nicht sehr verschieden.

II. *CaSSm.* — Hier ist vor allem gegenüber den früheren Angaben die Auflösung der α_a-Teilgruppe bemerkenswert, in der sich 18 Glieder unterscheiden ließen. Die Linien 629 mμ und 550—548 mμ konnten nicht mehr beobachtet werden; es ist möglich, daß sie neben ihrer sehr geringen Helligkeit auch etwas diffus sind, so daß sie bei der größeren Dispersion nicht mehr erfaßbar waren. Die Hauptdubletts zeigen sich von

---

[1]) Es wurde der bereits in A I untersuchte Phosphor von Fräulein J. **Schaper** benutzt.

[2]) Hr. M. **Travniček** glaubte diese Beobachtung bezweifeln zu müssen (a. a. O., S. 248). Die jetzigen Aufnahmen zeigen aber die Richtigkeit meiner früheren, damals an der Grenze des Feststellbaren liegenden Beobachtungen.

Trabanten umgeben, die namentlich bei tieferen Temperaturen schärfer hervortreten — allerdings dabei an relativer Helligkeit gegenüber dem Hauptdublett stark abnehmend —, während sie bei höheren Temperaturen in dem dann auftretenden Hof verschwinden (vgl. auch A II, S. 566). Es ist ferner in der Tabelle auffallend, daß die relativen Intensitätsverhältnisse bei den einzelnen Temperaturen für einige Linien merklich verschieden sind. Dieses für die Teilgruppen bereits früher quantitativ verfolgte Verhalten[1]) läßt sich nun auch hier innerhalb der Teilgruppen selbst an einzelnen Linien verfolgen. Näheres hierüber vgl. Abschnitt 6.

Bei der Untersuchung der CaSSm-Phosphore traten zunächst einige Schwierigkeiten auf. Es zeigte sich nämlich, daß an manchen Proben oft noch Linien hinzutraten, an anderen Proben wieder Linien fehlten. Ähnliche Beobachtungen in Arbeit A I hatten damals zu der Erkenntnis der unerwarteten Rolle des Oxydgehaltes (S. 127) geführt. Es zeigte sich jedoch, daß die fraglichen Linien auch mit Oxydlinien sich nicht identifizieren ließen, auch erwies sich das verwendete Samarium als vollkommen rein. Die Lösung brachten dann Versuche mit sehr weitgehend geänderten Glühtemperaturen, wobei es sich herausstellte, daß sich im CaS noch ein anderes Spektrum — ebenfalls für CaSSm typisch, aber *nicht* einer anderen Bande zugehörig — entwickeln kann (n-Spektrum) und daß es gelingt, diese beiden Spektrentypen des CaSSm-α getrennt rein zu erhalten. Näheres hierüber vgl. in Abschnitt 8. Bemerkenswert bei den Spektren der Tab. 2 (h-Spektrum des CaSSm) ist die geringe relative Intensität der roten α_a-Teilgruppe im Gegensatz etwa zu MgSSm.

III. *SrSSm.* — Auch hier hat sich gegenüber der früheren Zerlegung eine bemerkenswerte Auflösung erreichen lassen, und es sind im ganzen 50 Linien beobachtet. Auffallend ist hier die außerordentliche Verschiedenheit der α_a-Gruppe bei Zimmertemperatur und $-150°$, die sich nicht nur in einem ganz anderen spektralen Aufbau, sondern auch in einer ganz anderen relativen Intensität der α_a-Gruppe gegenüber den anderen Teilgruppen äußert. Es ist möglich, daß auch hier der Grund in der Überlagerung zweier Spektren wie bei CaS liegt, doch wurde diese Frage zunächst nicht weiter verfolgt.

---

[1]) A II, S. 564.

IV. *BaSSm.* — Hervortretend bei diesem Spektrum ist die überragende Intensität der Linie 5667 Å namentlich bei Zimmertemperatur, während bei tieferen Temperaturen die längerwelligen Teilgruppen relativ an Intensität gewinnen. Es ist auffallend, daß dies jene Linie ist, die der Grundlinie (vgl. Abschnitt 8) der verschiedenen CaSSm-Spektren entspricht. Die Tab. 4 gibt bei Zimmertemperatur nur die Hauptlinien an, da die schwachen Linien einerseits in dem bei BaS schon recht merklichen kontinuierlichen Höfen der Teilgruppen verschwinden, und andererseits infolge der ziemlich geringen Intensität der BaS-Phosphore die Aufnahmen nicht so gut durchexponiert waren.

V. *ZnSSm.* — Dieses ist aus mehreren Gründen bemerkenswert. Das Spektrum zeigt bei Zimmertemperatur nicht den einfachen Dublettcharakter, wie ihn, in großen Zügen wenigstens, die Erdalkalisulfide aufweisen. Es zeigte sich daher auch bei der früheren zusammenfassenden Behandlung der Gesetzmäßigkeiten der Spektren (A II, S. 563) eine gewisse Schwierigkeit in der Einreihung des ZnS. Die bei CaS beobachtete starke Intensitätsverschiebung der einzelnen Linien mit der Temperatur (vgl. im folgenden Abschnitt 6) ließ vermuten, daß das Fehlen der zweiten Dublettlinie vielleicht auf einer Abnahme ihrer relativen Intensität beruhe, wie sie bei CaS bei steigender Temperatur sehr deutlich beobachtbar ist, und die bei der tiefen Lage der relativen Temperatur (A II, S. 566) der Zinksulfidphosphore schon recht merklich sein könnte. Die Versuche bestätigten die Erwartung, indem bei tiefer Temperatur tatsächlich Dubletts auftreten. Diese zeigen, daß die in Arbeit A II, S. 563 versuchsweise angegebene Zusammenfassung der Linien des ZnS zu Dubletts wohl nicht die richtige war, wie auch dort bereits das starke Herausfallen der ZnS-Werte auffiel. Der Dublettabstand ist also nicht als ausnehmend groß, den Oxyden vergleichbar, anzusehen, sondern sogar recht klein, nämlich nur rund 20 bis 30 Å.[1]) Die weiterhin auftretenden

---

[1]) Hieraus ergeben sich auch Schwierigkeiten für die von Hrn. A. Schleede, (Naturw. 1926, S. 592) über die Ursache der spektralen Verschiebungen geäußerten Anschauungen.

Komplikationen sind durch das Vorhandensein von zwei verschiedenen Spektren wie beim CaS bedingt. Sie sind in Abschnitt 8 näher beschrieben.

6. *Einfluß der Temperatur.* — Die Temperatur beeinflußt die Breite der Linien und ihre relative Intensität.

a) Breite der Linien: Die Linien bleiben selbst bei den höchsten Temperaturen, wo das Leuchten bereits fast vollständig verschwindet (etwa 400—500° C), noch ziemlich scharf. Fig. 2, zeigt beispielsweise eine Registrierkurve der Aufnahmen eines CaSSm-Phosphors bei + 20° und + 300°. Die Kurven sind gewonnen mit einem Registrierapparat nach Moll und ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Dr. E. Hochheim (Heidelberg), der die Freundlichkeit hatte, die Registrierungen mit dem ihm zur Verfügung stehenden Apparate durchzuführen, meinen besten Dank aussprechen. Die folgende Zusammenstellung gibt die Halbwertbreiten der Linien bei + 20° und + 300°. Es sind zu diesem Zwecke an verschiedenen Registrierphotogrammen die Breiten von Linien in halber Ordinatenhöhe gemessen worden, wobei die Ordinaten von der Schleierschwärzungslinie an gezählt wurden. Da in der Gegend der Messung die Schwärzungen noch nicht stark sind, kann für den vorliegenden

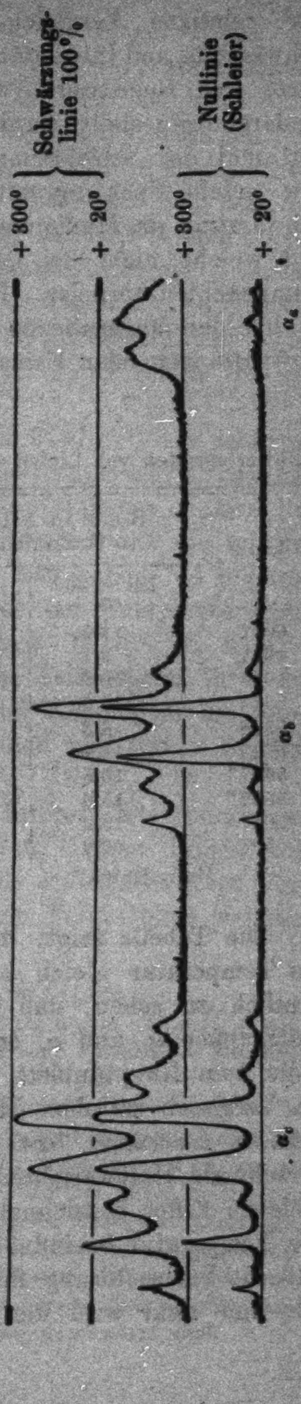


Fig. 2. CaSSm-Spektrum bei + 20° und + 300°

nur relativen Vergleich hinreichende Proportionalität von Schwärzung und Intensität angenommen werden. Die Ordinatenwerte der Registrierkurven sind ihrerseits wieder, wie besonders festgestellt wurde, in dem benützten Bereich proportional der Schwärzung. Es wurden ferner solche Linien, bzw. solche Spektrogramme ausgesucht, bei denen auch die Schwärzung im Maximum der Linie noch nicht zu stark war, und welche nicht bei tiefer Temperatur deutlich in mehrere Komponenten zerfielen. Bei den in Tab. 6 verglichenen Linien ist bei den angegebenen Temperaturen keine Andeutung von Aufspaltungen oder Feinstruktur bemerkbar.

Tabelle 6

Halbwertsbreiten von Linien von CaSSm bei verschiedenen Temperaturen

Linie	Breite in Å in halber Ordinatenhöhe		Relative Verbreiterung bei 300°	Zusammengehörigkeit der Linien
	bei +20°	bei +300°		
6092	13,2	24,0	1,8	I
6057*	9,1	15,4	1,7	II
6008*	10,8	26,0	2,4	III
5975	15,6	23,5	1,5	IV
5946	4,3	7,8	1,8	V
5729	14,4	26,0	1,8	I
5697*	15,6	25,0	1,6	II
5657*	15,6	34,4	2,2	III
5627	19,2	30,7	1,6	IV
5598	6,2	11,2	1,8	V

* = Hauptlinien.

Die Tabelle zeigt, daß durchaus nicht alle Linien durch die Temperatur gleich beeinflußt werden. Es ist aber sehr deutlich zu sehen, daß Linien, die einander in den beiden Teilgruppen α_b und α_c entsprechen — feststellbar durch ihre Lage zum Hauptdublett, sowie durch ihre relative Intensität im Vergleich zu dem Hauptdublett und ihr scharfes, bzw. diffuses Aussehen, bzw. durch die dem im allgemeinen entsprechende Halbwertsbreite — und die in Spalte 5 mit der gleichen Ziffer bezeichnet sind, auch in gleicher Weise durch die Temperatur beeinflußt werden. Bemerkenswert ist ferner, daß die Verbreiterung für die beiden Hauptlinien verschieden ist, und zwar wird die kürzerwellige Komponente bei Temperaturerhöhung viel rascher breit, als die längerwellige. Im Durchschnitt beträgt die Verbreiterung bei Temperaturerhöhung von +20° auf +300° etwa 100 Proz. Es ist nicht ohne Interesse, dieses Ergebnis mit Messungen zu vergleichen, die an CaSBi-Phosphoren angestellt wurden[1]), die vollkommen verwaschene einheitliche Banden zeigen. Bestimmt man aus den angegebenen Werten die Verbreiterung, definiert in dem obigen Sinne, für das oben angegebene Temperaturintervall, so erhält man eine Verbreiterung von 1,4, also in einer ähnlichen Größenordnung. Es nimmt also die Breite der einzelnen Linien selbst ungefähr so zu, wie die Breite der gesamten Bande bei den Schwermetallphosphoren.

b) Intensitätsverhältnisse der Linien[2]): Die relativen Intensitäten der Linien werden durch die Temperatur in manchen Fällen sehr stark beeinflußt. Schon die einfache okulare Betrachtung der Spektren zeigt ganz allgemein, daß die relative Intensität der Hauptlinien gegenüber den schon bei höheren Temperaturen schwächeren Seitenlinien bei Temperaturerniedrigung sehr stark wächst. Außerdem fallen bei tieferen Temperaturen die äußeren Linien der Teilgruppen in vielen Fällen ganz aus, so daß der Bereich der Teilgruppen bei tiefen Temperaturen meist wesentlich schmäler wird (vgl. z. B. MgS und SrS in Fig. 1).[3])

Außer diesen ganz allgemeinen Intensitätsveränderungen treten noch besondere Änderungen von einigen Linien auf. Auffallende Beispiele hierfür sind BaS und ZnS, deren Veränderung schon auf den reproduzierten Tafeln ohne weiteres sichtbar ist.

---

1) P. Borrisow, Ann. d. Phys. 42. S. 1321 (1913).

2) Über die Intensitätsverhältnisse der Teilgruppen vgl. A II, S. 572. Vgl. auch die in der Registrierkurve Fig. 2 sehr auffallende Zunahme der Intensität der α_4-Teilgruppe.

3) Das aus Fig. 1 zu folgernde abweichende Verhalten von BaS ist nur scheinbar, da von BaS infolge seiner geringen Phosphoreszenzhelligkeit bei Zimmertemperatur nur die Hauptlinien gemessen und angegeben sind. Die okulare Beobachtung zeigt auch, daß bei allen Phosphoren die Hauptdublettlinien vielmehr die Trabanten an Helligkeit überragen, als es in Fig. 1, die nach den photographischen Intensitäten gezeichnet ist, zum Ausdruck kommt. Der Grund liegt darin, daß zu genügender Exposition der Trabanten die Hauptdubletts bereits überbelichtet und daher in den Spektrogrammen relativ zu wenig geschwärzt sind.

Genauere Messungen wurden am CaS angestellt, und die Änderung der Intensitätsverhältnisse läßt sich sehr gut und für die vorliegenden Zwecke hinreichend einwandfrei aus den Registrierkurven der Spektrogramme entnehmen. Tab. 7[1]) gibt eine Zusammenstellung der Intensitätsverhältnisse bei +20° und +300° für denselben Phosphor, wie in Tab. 6.

Tabelle 7

Änderung der Intensitätsverhältnisse einiger Linien von CaSSm mit der Temperatur

Linie	Schwärzungsintensitäten		J_{300}/J_{20}
	bei +20°	bei +300°	
6137	0,024	0,060	2,5
6091	0,14	0,24	1,7
6057*	1,00	1,00	1,0
6008*	0,95	0,81	0,85
5975	0,088	0,33	3,8
5946	0,176	0,33	1,9
5771	0,066	0,18	2,7
5729	0,093	0,40	4,3
5697*	1,03	1,14	1,1
5657*	1,01	0,96	0,95
5627	0,081	0,50	6,2
5598	0,43	0,62	1,5
5560	0,11	0,16	1,5

Es wurde dazu eine Aufnahme verwendet, bei welcher auf der gleichen Platte bei +20° und +300° zwei Aufnahmen des Spektrums so gemacht waren, daß die Linie 6057 Å, auf die in der Tabelle die Zahlen bezogen sind, auf beiden Aufnahmen gleich stark geschwärzt war. Tab. 7 zeigt, daß für entsprechende Linien (vgl. Tab. 6) verschiedener Teilgruppen der Gang der Intensitäten analog ist (mit Ausnahme von 5729). Im besonderen ergibt sich folgendes: I. Die Intensität der kürzerwelligen Komponente der Hauptdubletts (welch letztere in der Tabelle mit * versehen sind) nimmt mit steigender

---

1) Die angegebenen Schwärzungsintensitäten enthalten noch die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der benutzten Plattensorte (Agfa panchromatisch). Die Intensitätsverhältnisse (Spalte 4) sind jedoch davon unabhängig. Die Hauptlinien sind mit * bezeichnet.

Temperatur ab[1]); die Teilgruppen erhalten hierdurch eine sehr merkliche Asymmetrie und ihre Intensität fällt nach den langen Wellen wesentlich steiler ab als nach den kurzen. II. Die Intensität sämtlicher Nebenlinien wächst beträchtlich gegenüber den Hauptlinien. III. Besonders starken Intensitätszuwachs zeigen die diffusen (auch bei -150^0 noch merklich breiten) Linien. Letzteres gilt vor allem auch für die auf der Registrierkurve der Fig. 2 noch teilweise wiedergegebene α_a-Teilgruppe, an der diese Intensitätszunahme besonders auffallend ist.

Da die Nebenlinien das Hauptdublett annähernd symmetrisch umgeben, so entspricht dies einer Verbreiterung in der Gesamtintensitätsverteilung der Teilbande. Dieses Ergebnis zeigt also, daß nicht nur die einzelnen Linien durch die Temperatur verbreitert werden, sondern, daß sich auch die relativen Intensitätsverhältnisse so ändern, als ob die Teilbande als Ganzes, in groben Zügen, sich ebenso wie eine einzelne Linie verbreitert. Um ein wenigstens näherungsweises Maß für die Verbreiterung zu finden, wurde das Verhältnis der Energiemenge, die einerseits je von den beiden Hauptlinien, und andererseits von den Nebenlinien emittiert werden, gebildet, indem die betreffenden Intensitäten aus den Registrierkurven unter Berücksichtung der unter a angegebenen Vorsichtmaßregeln durch Integration mittels eines Planimeters bestimmt wurden. Es ergaben sich die in Tab. 8 angegebenen Werte.

Tabelle 8

Teilgruppe	Verhältnis der Energien Hauptdublett zu Nebenlinien	
	$+20^0$	$+300^0$
α_b	4,5	2,0
α_c	5,7	1,5

Während also bei $+20^0$ für α_b 80 Proz. und für α_c 85 Proz. der emittierten Energie auf die beiden Hauptlinien entfällt, ist der Anteil bei 300^0 nur 67 Proz. bzw. 59 Proz.

---

[1] Besonders auffallend bei der Linie 6008 Å, die bei tiefen Temperaturen sogar intensiver ist als ihr langwelliger Begleiter. Vgl. hierzu die Bemerkung über ZnS in Abschn. 5. Das Verhalten der Linie 5657 Å ist auch Hrn. Travniček (a. a. O., S. 247) aufgefallen.

c) **Über die Bandenzusammengehörigkeit der Linien:** Es ist vielleicht nicht ohne Nutzen, hier näher darauf einzugehen, weshalb trotz dieser offensichtlichen Intensitätsänderung gewisser Linien mit der Temperatur der Bandenbegriff doch für die ganzen Linienkomplexe, soweit es sich um diese Temperatureinflüsse handelt, beizubehalten ist, besonders da Hr. **Travniček** neuerdings die Annahme verschiedener Banden des Samariums beleuchtet hat (a. a. O., S. 247). Hierbei sind zunächst diejenigen Schwankungen in der Intensität auszuschalten, die durch das Auftreten der beiden Spektrenarten (vgl. folgenden Abschnitt 8) hervorgerufen werden.

Bereits die Untersuchung der organischen Phosphore hatte gezeigt, daß die relativen Intensitäten der Wellenlängen innerhalb einer Bande mit der Temperatur veränderlich sind, und es ist bereits früher angegeben worden, wieso trotz dieser Veränderlichkeit doch der gesamte, der Änderung unterworfene Wellenlängenkomplex als einheitliche Bande zu betrachten ist.[1] Auch bei den vorliegenden Phosphoren ist kein Grund vorhanden, von dieser Festsetzung abzugehen, man kann vielmehr den Sinn der Bandendefinition hier noch schärfer fassen. Die *Bande* ist definiert als derjenige Komplex von Wellenlängen, die im wesentlichen gleiches Verhalten gegenüber Temperatur, Änderung der erregenden Wellenlängen und Präparationsbedingungen besitzen.[2]) Dem entspricht, wie bereits in A II für die seltenen Erdphosphore gezeigt, eine bestimmte Bindungsart des wirksamen Metallatoms.[3]) Diese legt die Eigenschaften des Aufspeicherungsmechanismus fest. Alle Emissionsmöglichkeiten nun, welche dieser Bindungsart entsprechen, werden unter dem Begriff der Bande zusammengefaßt. Es ist dies der physikalische Inhalt der obigen Definition. Die erwähnten Erscheinungen der Veränderlichkeit der relativen Intensität der einzelnen Linien mit der Temperatur zeigen nun, daß trotz gleichbleibendem Aufspeicherungsmechanismus (denn es ist bisher kein Unterschied in der Erregungsverteilung oder im Abklingungsgesetz für die einzelnen Linien feststellbar ge-

---

1) **R. Tomaschek**, Ann. d. Phys. 67. S. 626. 1922.

2) **P. Lenard** und **V. Klatt**, Ann. d. Phys, 15. S. 247. 1904.

3) Vgl. auch **E. Rupp**, Ann. d. Phys. 78. S. 547. 1925.

wesen)[1] die *Emissions*wahrscheinlichkeit für bestimmte Linien schwanken kann. Der Erregungs- und Aufspeicherungsmechanismus (lichtelektrischer Effekt am empfindlichen Molekülkomplex) bleibt also der gleiche, nur die Wahrscheinlichkeit der Art des Weges der Rückkehr in den ursprünglichen Zustand ist verschieden. Dies wird besonders deutlich, wenn man zum Vergleich etwa die durch die Temperatur bedingten Intensitätsänderungen betrachtet, welche an den verschiedenen Banden der Schwermetallphosphore auftreten, z. B. an α und β von CaSCu. Hier wird im Gegensatz zu den Beobachtungen des Vorliegenden die Verschiedenheit der Intensität der einzelnen Spektralgebiete bei Temperaturänderung dadurch hervorgerufen, daß der *Aufspeicherungs*prozeß durch die Temperatur beeinflußt wird. Es ist wichtig, diese beiden Fälle auseinanderzuhalten, und es wäre verfehlt, durch zu enge Fassung des Bandenbegriffes diese Verschiedenheit zu verwaschen. Wir können also nach heutiger Erkenntnis folgende Definition der Bande aussprechen: Unter einer Phosphoreszenzbande ist derjenige Komplex von Wellenlängen zu verstehen, der bei gegebener Bindungsart des wirksamen Metallatoms emittiert werden kann.[2])

d) **Allgemeines über die Intensitätsverhältnisse der Linien:** Die Ergebnisse des Vorhergehenden zeigen, daß die relativen Intensitätsverhältnisse der Linien innerhalb einer

---

[1] R. **Tomaschek**, A II, S. 570.

[2] Die interessante Tatsache, daß unter Umständen zwei Spektren der gleichen Bande auftreten können (vgl. Abschnitt 8), die aber bemerkenswerterweise nicht unabhängig voneinander sind, wird im Schlußteil ausführlicher behandelt. Der Begriff „gegebener Bindungsart“ in obiger Definition ist nämlich, wie es auch den beobachteten Erscheinungen entspricht, noch feinerer Unterscheidungen fähig. Es genügt z. B. nicht ganz, zu sagen, daß etwa in der betreffenden Bande das Samarium im CaS in dreiwertiger Form vorliege. Es ist vielmehr erstens darauf Rücksicht zu nehmen, in welcher Form (z. B. Kristallstruktur) das CaS vorliegt und zweitens vielleicht auch, in welcher Form (Atomkonstitution) das betreffende Schwermetall vorliegt, da es durchaus möglich erscheint, daß gerade die Elemente, welche solche Schwankungen in der Phosphoreszenzemission zeigen, vor allem die seltenen Erden — und auch Mangan —, in verschiedenem Atombau auftreten können. (Elektronenisomere Elemente nach **Swinne**. Vgl. auch den Unterschied zwischen Ortho- und Parhelium.)

Bande einem sehr starken Wechsel unterworfen sind. Die Änderungen durch die Temperatur sind aber nicht die einzige Ursache, es scheint die relative Intensität der Linien in gewissem Maße auch von den Zusätzen abzuhängen. Hierauf hat bereits Hr. Travniček (a. a. O., S. 255) hingewiesen, wenn auch bei der von ihm angewendeten Dispersion ein Teil der beobachteten Veränderungen auf das Auftreten des *n*-Spektrums (vgl. Abschnitt 8) zurückgeführt werden könnte. Wie jedoch im vorliegenden aus Tab. 2 (und ferner deren Vergleich mit Tab. 9) ersichtlich, sind tatsächlich gewisse Linien, die offenbar dem *h*-Spektrum zugehören, nicht an allen Phosphoren beobachtet worden (in der Tab. 2 mit * bezeichnet). Welches die Ursache hierfür ist, ist noch nicht festgestellt worden, doch scheinen die Untersuchungen über Mischphosphore, über welche später berichtet wird, hierüber einigen Aufschluß geben zu können.

7. *Einfluß der Dielektrizitätskonstante.* — Die Schärfe der Linien und die, infolge der hohen Dispersion jetzt erzielbare Genauigkeit gestattete auch eine gute Untersuchung des Einflusses der Dielektrizitätskonstante auf die Verschiebung der Emissionsspektren. Zu diesem Zwecke wurde ein fertiges Phosphorgemisch von CaS + Sm[1]) in zwei Teile geteilt und der eine Teil sehr hoch und lange, der andere nur kurz und möglichst tief geglüht. Dieses Verfahren gibt[2]) Phosphore verschiedener Dielektrizitätskonstante. Die Bestimmung der DK. erfolgte mittels ungedämpfter Wellen von 1600 m Wellenlänge nach der Schwebungsmethode.[3]) Der tiefgeglühte Phosphor zeigte eine DK. von 8,8; der hochgeglühte von 5,9. Der Unterschied in entsprechenden Linien (vgl. Tab. 9) der beiden Phosphore[4]) ist im Mittel: *h*- gegenüber *n*-Spektrum = +0,2 Å, bewegt sich also vollkommen innerhalb der Meßfehler. Die

---

[1]) Zusammensetzung des Gemisches.

[2]) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 83. S. 228. 1927.

[3]) Vgl. z. B. F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 714. 1921.

[4]) Man könnte daran denken, daß die einzelnen Linien, je nach dem Atomzustand, dessen Änderung sie entsprechen (bildlich also etwa je nach der mehr äußeren Lage der Elektronenbahnen), verschieden durch die DK. der Umgebung beeinflußt werden. Dies läßt sich erst durch Untersuchung der Serienzusammenhänge genauer prüfen, die im Schlußteil gegeben wird.

vorliegenden quantitativen Angaben gestatten nun auch eine einwandfreie Bestimmung der Konstante $\varkappa$ in der von mir früher angegebenen Formel für die Linienverschiebung (A II, S. 595), deren Größe früher nur aus Analogien erschlossen worden war. Es ergibt sich zu mindestens 5000, der Einfluß der Dielektrizitätskonstante ist also in Übereinstimmung mit der früheren Vermutung verschwindend, und die dort beobachteten Linienverschiebungen sind ganz auf die Veränderung der chemischen Bindungskräfte zurückzuführen.

Tabelle 9

CaSSm bei −150°

n-Spektrum						*h*-Spektrum					
Nr.	λ	ν	I.	B.	Anm.	Nr.	λ	ν	I.	B.	Anm.
						1	6637,0	15063	2	diff.	
						2	6614,3	15114	3	diff.	
						3	6599,2	15149	2	diff.	
1	6573,3	15209	3	f.		4	6574,0	15207	3	diff.	versch. v. *n*
2	6554,6	15252	6	diff.		5	*6556*		4	diff.	n. zugehörig
3	6546,5	15271	4	diff.							
4	6528,0	15314	10	br.		6	*6528,0*		4	diff.	n. zugehörig
						7	6515,0	15345	3	diff.	
5	6489,0	15406	10	br.		8	*6489,2*		5	f.	n. zugehörig
						9	6483,5	15419	2	diff.	
						10	6472,0	15447	2	diff.	
6	6441,3	15521	4	f.							
7	6433,0	15540	0								
8	6396,8	15628	3	f.							
						11	6163,0	16221	3	diff.	
						12	6155,0	16242	2	diff.	
						13	6141,0	16279	2	diff.	
9	6114,0	16351	2	diff.	koinzidiert	14	6119,5	16337	4	f.	
						15	6092,6	16409	4	diff.	
10	6076,5	16452	9	f.		16	*6076,5*		3	f.	n. zugehörig
11	6067,0	16478	7	f.	koinzidiert	17	6066,1	16480	5	f.	{ Zugehörigk. z. *h*-Spektr. gesichert
12	*6058,0*		3	br.	n. zugehörig	18	6058,1	16502	10	br.	
13	6048,5	16528	4	f.							
14	6034,4	16567	5	f.							
15	6022,0	16601	9	f.		19	*6022,5*		6	f.	n. zugehörig
16	6013,8	16624	0								
17	*6007,2*		6	f.	n. zugehörig	20	6007,4	16641	10	f.	
18	5993,8	16679	0	f.							
19	5980,8	16715	3	diff.							

Anmerkung. Die *nicht* zugehörigen Linien der einzelnen Spektren sind Kursiv gedruckt.

Tabelle 9. (Fortsetzung)

CaSSm bei −150°

n-Spektrum.						*h* Spektrum.					
Nr.	λ	ν	I.	B.	Anm.	Nr.	λ	ν	I.	B.	Anm.
20	5848,0	17095	8	f.							
21	5819,8	17178	2	f.	koinzidiert	21	5818,4	17182	0		
22	5802,8	17228	1	diff.	koinzidiert?	22	5802,7	17228	0		
23	5772,5	17319	1	diff.	koinzidiert	23	5772,8	17318	8	diff.	
24	5764,0	17344	2	f.							
25	5760,2	17356	2	diff.		24	5760,4	17355	8	diff.	
						25	5756,0	17368	3	diff.	
						26	5751,4	17382	3	diff.	
26	5733	17438	5	diff.	koinzidiert	27	5732	17441	4	diff.	
						28	5723,2	17468	1	f.	
27	5708,5	17513	5	f.	koinzidiert	29	5709,0	17511	8	diff.	
28	5697,5	17547	10	f.	koinzidiert	30	5697,6	17546	10	diff.	
						31	5689,2	17572	5	diff.	
29	5686,5	17581	5	f.							
						32	5680,3	17600	5	f.	
30	5671,3	17628	10	f.		33	*5671,3*		5	f.	n. zugehörig
31	5663,4	17652	3	diff.							
32	*5656,8*		9	f.	n. zugehörig	34	5656,7	17673	10	f	
33	5644	17713	2	f.	koinzidiert	35	5643	17716	1	f.	
34	5634,3	17743	4	diff.							
35	5599,2	17855	2	f.							
						36	5589,0	17887	0		
						37	5571,3	17944	1	f.	
36	5560,3	17979	2	f.	koinzidiert	38	5561,0	17977	1	f.	

8. *Einfluß der Präparationsbedingungen.* — Die im vorhergehenden Absatz beschriebenen Präparate verschiedener Herstellungsart zeigten einen sehr bemerkenswerten und überraschenden Unterschied in den Spektren. Es zeigte sich nämlich, daß das niedriger geglühte CaSSm ein Spektrum besitzt (*n*-Spektrum), in dem die Hauptlinie der α_c-Gruppe mit der gleichen Hauptlinie (5697,5 Å) des bei hoher Temperatur hergestellten Phosphors vollkommen koinzidiert, ebenso wie dies auch für einige schwächere Linien der Fall ist, während der Dublettabstand und auch der Teilbandenabstand für beide Spektren ganz verschieden ist. Daß es sich nicht etwa um eine, je nach den Präparationsbedingungen etwas wechselnde Lage der Linien, sondern um zwei ganz bestimmt definierte Spektren handelt, zeigte sich, neben dem spurenweisen Auftreten von Linien des anderen Spektrums an ihrer richtigen Stelle (in Tab. 9 kursiv gedruckt) daran, daß die einzelnen Spektren

sich auch bei etwas veränderten Präparationsbedingungen stets streng reproduzieren ließen. Die Tab. 9 enthält die Messungen an den im vorigen Absatz erwähnten Präparaten, und zwar gibt sie für jedes Präparat sämtliche gemessenen Linien. Man erkennt den Unterschied der beiden Spektren; sie enthalten jedes noch eine geringe Beimengung des anderen Spektrums, doch lassen sich die fremden Linien leicht durch ihre Intensitätsverhältnisse aussondern. Dabei ergibt sich, daß selbst nach dieser Aussonderung zweifellos eine größere Zahl von Linien beiden Spektren gemeinsam angehören, daß also beide Spektren eine gewisse innere Verwandtschaft miteinander besitzen, ein Umstand, der für die Aufdeckung von Gesetzmäßigkeiten in den Spektren sich als sehr nützlich erweisen dürfte. Das früher in Tab. 2 angegebene Spektrum ist ein *h*-Spektrum, wie es bei gewöhnlicher Präparation fast immer auftritt.

Das Auftreten zweier Spektren ließ die Vermutung auftauchen, daß der Unterschied der Spektren auf eine Änderung der Kristallform des Grundmaterials und eine dadurch hervorgerufene Beeinflussung des Emissionsvorganges zurückzuführen ist. Um dies zu untersuchen, wurde ZnS gewählt, dessen Vorkommen in zwei Modifikationen als Wurtzit und Sphalerit bekannt ist, deren Umwandlungspunkt bei etwa 1020° liegt. Tatsächlich zeigten sich auch je nach der Glühtemperatur zwei Spektren, der niedrigen Glühstufe entsprechend das Spektrum der Tab. 10, der hohen Glühstufe entsprechend das Spektrum der Tab. 5.

Das *n*-Spektrum des Sm in ZnS zeigt eine wesentlich andere Verteilung der Teilgruppen als das *h*-Spektrum. Es koinzidiert eine größere Zahl von Linien der beiden Spektren. Es ist möglich, daß das *h*-Spektrum (Tab. 5) noch eine Beimengung des *n*-Spektrums enthält, doch ist die Entscheidung hierüber aus den Intensitätsverhältnissen der Linien, wie sie sich für CaS durchführen ließ, hier nur schwierig zu treffen. Aus diesem Grunde ist es auch nicht ohne weiteres möglich, die für die Zusammengehörigkeit der Spektren charakteristische Grundlinie anzugeben.

Um zu entscheiden, ob tatsächlich eine Änderung der Gitterstruktur für die Änderung des Spektren verantwortlich zu machen ist, wurde auch eine direkte Untersuchung der

Tabelle 10

ZnSSm (tief geglüht)

	ZT			−150°			
Nr.	**λ**	**I.**	**B.**	**λ**	**I.**	**B.**	**ν**
1				6588	1	diff.	15175
2	6580	2	diff.				15193
3	6555	1	diff.				15251
4	6533,0	10	f.	6534,0	6	f.	15300
5				6525,0	1	f.	15321
6				6507,0	4	f.	15364
7	6489,5	2	z. f.	6494,0	3	f.	15394
8	6465	2	z. f.				15464
9	6429,0	2	diff.				15550
10				6064,0	2	f.	16486
11	6058	1	diff.	6062,0	2	f.	16492
12				6040,0	2	f.	16652
13	5744,5	2	s. diff.				17408
14	5692,0	9	f.	5693,0	3	f.	17560
15				5690,8	1	f.	17567
16				5680,0	1	diff.	17601
17	5625	0					17772

Struktur der Phosphore durch Interferenzanalyse mittels Röntgenstrahlen vorgenommen [1]), worüber im Zusammenhang an anderer Stelle berichtet werden soll. Es scheint sich hiernach, im Gegensatz zu der oben geäußerten Vermutung, nicht um den Einfluß des Auftretens verschiedener Modifikationen des Grundmaterials, sondern um feinere Änderungen im Gitteraufbau zu handeln.

B. Sulfate

9. *Historisches. Darstellung und allgemeine Eigenschaften.* — Die Phosphoreszenz geeigneter Metalle in Sulfaten ist schon von Lecoq de Boisbaudran [2]) und E. Wiedemann und G. C. Schmidt [3]) festgestellt worden; es waren hauptsächlich Mn, Cd und ähnliche Metalle, die, wie in den Sulfidphosphoren, sich auch hier wirksam zeigten. Leuchten von seltenen Erden in $CaSO_4$ während der Erregung mit Kathodenstrahlen hat auch G. Urbain [4]) beobachtet und neuerdings hat während der

---

[1]) Gemeinsam mit Hrn. Dr. J. Böhm. (Freiburg).

[2]) Compt. rend. 101, 103—105. 1885—87.

[3]) Wied. Ann. 54. S. 614. 1895.

[4]) G. Urbain, Ann. de chim. [8] 18. 1909.

Ausführung vorliegender Arbeit Hr. **Travniček**[1]) das Leuchten des Samariums in $MgSO_4$, $SrSO_4$ und $BaSO_4$ untersucht.

Eine eingehendere Untersuchung der Sulfate im Rahmen der vorliegenden Arbeit war aus mehreren Gründen erwünscht. Die bis jetzt vorliegenden Messungen der Sulfate sind nur mit sehr geringer Dispersion ausgeführt, so daß sicher nicht alle Linien aufgelöst waren. Es war vor allem notwendig, die Sulfatspektren auch mit der im vorliegenden zur Verfügung stehenden großen Dispersion zu untersuchen, um festzustellen, inwieweit der Sulfatgehalt der Sulfidphosphore sich in deren Spektren störend bemerkbar gemacht haben könnte, da es für das Aufsuchen von Gesetzmäßigkeiten erforderlich ist, daß das zur Verfügung stehende Spektrum in seiner Zusammensetzung auch wirklich gut definiert ist. Ein weiterer Grund war die Frage, ob die Sulfatphosphore auch ein ebenso scharfes Spektrum geben würden, wie die Sulfidphosphore, da sich bei diesen ein verbreiternder Einfluß des Sulfatgehaltes des Grundmaterials bemerkbar machte. Ferner war die Veränderung der Spektren beim Übergang von Sulfid zu Sulfat zu untersuchen und schließlich war auch die Frage nach dem Einfluß der Wertigkeit des Kations und des Kristallaufbaus des Grundmatrials an den Sulfaten, welche besser zugänglich sind als die Sulfide, namentlich bei den Alkalien und Erden, leicht zu studieren. Es wurden folgende Sulfate untersucht: Li_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4, Rb_2SO_4; $MgSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$; $Al_2(SO_4)_3$, $La_2(SO_4)_3$.

Die Darstellung wurde in folgender Weise vorgenommen: Ein geeignetes Salz (Nitrat, Sulfat, Carbonat, bei Rb auch das Bromid) wurde nach Verreiben mit dem Zusatzmittel mit einigen Tropfen einer geeignet konzentrierten Samariumnitratlösung im Platintiegel versetzt und mit einer überschüssigen Menge von reinster konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. Nach Aufhören der Nebelbildung wurde die Temperatur rasch erhöht und im gut bedeckten Platintiegel bis zu 10 Min. auf etwa 900° mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Die Dauer der Erhitzung richtete sich nach der Zersetzlichkeit der betreffenden Sulfate. So wurde beispielsweise $Al_2(SO_4)_3$ nach 3 Min. Glühen

---

1) M. **Travniček**, Ann. d. Phys. **79**. S 256. 1926.

nochmals mit etwas Schwefelsäure aufgenommen und nach beendetem Abrauchen derselben nunmehr 30 Sek. ziemlich hoch erhitzt. Ähnlich wurde bei $CdSO_4$ und $ZnSO_4$ vorgegangen. Als Zusatz wurden meist Fluoride in Mengen von etwa 0,05 des Grundmaterials gewählt, meist Mischungen von MgF_2 oder CaF_2 mit NaF, in einigen Fällen wurden auch Spuren von anderen Sulfaten oder Natriumborat zugefügt. Bei den zugefügten Mengen ließ sich ein Einfluß der Zusätze nicht erkennen. Nur am K_2SO_4 wurde beobachtet, daß die Spektren einiger Präparate stärkere Verschiedenheiten zeigten, doch ist dies wahrscheinlich auf einen noch merklichen und etwas wechselnden Gehalt dieser Präparate an $KHSO_4$ zurückzuführen.

Obwohl alle diese Phosphore Zusatzmengen in der bei den Sulfiden üblichen Konzentration enthalten, ist das Nachleuchten derselben, sowohl bei hohen Temperaturen als auch bei -150^0 nur phosphoroskopisch kurz. Das Leuchten während der Erregung — wohl, wie bei den Sulfiden zum Hauptteil auf dem Leuchten von Zentren kurzer Dauer beruhend — ist in vielen Fällen bei geeigneter Erregung von außerordentlicher Helligkeit und übertrifft darin bei $CaSO_4$ und $SrSO_4$ sämtliche mir bekannten Stoffe. Der Grund scheint in der größeren Durchsichtigkeit des Phosphormaterials zu liegen, so daß die Schwächung durch die pulverförmige Beschaffenheit viel geringer ist als bei den sonstigen Phosphoren; dies zeigt sich auch darin, daß grobgepulverte Schichten dieser Sulfate von etwa 1 cm Dicke für das Phosphoreszenzlicht noch gut durchlässig sind. Über die Aufspeicherung und Erregungseigenschaften soll an anderer Stelle berichtet werden und hier, dem Zwecke der vorliegenden Arbeit entsprechend, nur auf die Eigenschaften der Emission eingegangen werden.

10. *Die Spektren der Sulfate.* — Diese sind bei Zimmertemperatur wesentlich verwaschener als die der Sulfide, werden jedoch bei tiefen Temperaturen wenigstens in einigen Fällen fast ebenso scharf wie die Sulfidspektren. Die Teilung des Spektrums in drei Teilgruppen bleibt durchweg erhalten (über das Auftreten neuer Teilgruppen bei $CaSO_4$, $SrSO_4$ und $BaSO_4$ vgl. Abschnitt 12). Die einzelnen Teilgruppen zeigen, wie bei den Sulfiden in großen Zügen Dublettcharakter, doch ist die

relative Intensität der einzelnen Komponenten oft so verschieden, daß die eine unter Umständen fast ganz verschwindet. Auf die Gesetzmäßigkeiten in den Spektren und ihre Deutung wird im Schlußteil dieser Arbeit eingegangen werden. Die Erregung der Phosphore erfolgte durchweg mit der bei den Sulfiden (Abschn. 3) angegebenen Einrichtung, die sich, da alle diese Sulfate genügend langwellige Erregungsmaxima haben, als durchaus genügend zeigte. Nur bei den Sulfaten mit einwertigem Kation lag das Erregungsgebiet nicht ganz günstig, doch reichte die erzielbare Intensität für die Aufnahmen aus. Die Tabellen 11—21 zeigen die bei der Messung der Spektren, von denen einige in Taf. X und XI wiedergegeben sind. Der Vollständigkeit halber sei hier ferner das Spektrum des Sm in Gadoliniumsulfat angeführt, das Urbain[1]) bei Erregung mit Kathodenstrahlen untersucht hat (Tab. 23).

11. *Bemerkungen zu den einzelnen Spektren.* — Auffallend ist bei allen Spektren, bei Z. T. im Vergleich zu den Sulfidspektren, die geringe Helligkeit der α_c-Teilgruppe. Infolgedessen ist auch das Leuchten wesentlich röter als das der Sulfidphosphore. Bei tieferen Temperaturen sind es namentlich die Sulfate der einwertigen Kationen, die diese geringe Intensität der α_c-Teilgruppe zeigen. Auffallend ist ferner, daß die Teilgruppen nicht so symmetrisch in ihrer Intensitätsverteilung sind, wie die Sulfidteilgruppen, daß vielmehr die Unterbanden alle nach Rot zu viel weniger rasch in ihrer Intensität abnehmen als nach Violett zu. Das kommt vor allem auch in den Spektren bei tiefen Temperaturen zum Ausdruck, wo die Unterbanden an der kurzwelligen Seite der Hauptlinie immer nur sehr geringe Intensität zeigen. Es ist also auffallenderweise in den einzelnen Teilbanden dieselbe Bevorzugung der langwelligen Komponenten zu finden, wie sie für das Gesamtspektrum auffällt. Da die Gesetzmäßigkeiten eingehend im Zusammenhang im Schlußteil behandelt werden, sei hier nur auf die allgemeinsten Zusammenhänge hingewiesen. (Für das Folgende vgl. Taf. X und XI.)

Die Spektren der *Alkalisulfate* zeigen nur eine sehr geringe spektrale Verschiebung. Die Hauptlinie der α_a- und

---

1) G. Urbain, Ann. de chim. 18. 1909.

Tabelle 11.

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenh.	Anmerkung
1				
2	6435—6413	10	s. diff.	
3				
4				
5				
6	5972—5952	8	s. diff.	
7				
8	5613—5603	2	s. diff.	

Tabelle 12.

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenh.	Anmerkung
1	6545			Beginn des Untergrundes
2	6509—6501—6480	4	s. diff.	
3	6440—6408	8	„	
4				
5	6108			Beginn des Untergrundes
6				
7				
8	5977—5947	10	br. diff.	
9				
10	5887			
11	5658—5648	3	s. diff.	
12	5624—5606	3	„	

Tabelle 13.

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenh.	Anmerkung
1	6435—6415	6	s. diff.	Bande von 6510—6380
2				
3				6075—5920 Bande, darin [Nr. 6
4				
5				
6	5972—5953	8	s. diff.	
7				
8	5667—5646	1	s. diff.	
9	5617—5601	1	„	

Li_2SO_4Sm

−150°

λ	Int.	Beschaffenh.	Anmerkung	ν
6469—6456	0			15454 15485
6425,0	8	f.		15560
6411,8	5	„		15592
6060—6047	0			16497 16532
6019—5997	1	diff.		16609 16670
5961,3	8	f.		16770
5940,2	6	„		16830
5605,8	6			17784

Na_2SO_4Sm

fl. L.

λ	Int.	Beschaffenh.	Anmerkung	ν
6531			Beginn d. Untergrundes	15307
6500—6483	4	diff.		15380 15421
6436,0	6	„		15533
6415,0	6	„		15584
6097—6075	8	diff.		16397 16456
6016	3	„	[Untergrundes	16618
6007			Beginn des stärkeren	16643
5978	8	„	verbunden mit d. vor-	16737
5959	8	„	[hergehenden	16777
5940			Ende d. Untergrundes	16830
5649	8	diff.		17697
5617	8	„		17798

K_2SO_4Sm

−150°

λ	Int.	Beschaffenh.	Anmerkung	ν
6418,0	3	f.	in einer Bande von	15577
6415,0	3	„	[6424—6413	15584
6070—6053	0			16470 16516
6025	0			16593
5990	0			16690
5961,7	5	f.		16769
5955,3	5	„	Untergrund bis	16787
5658	0		fraglich	17669
5609—5604,8—5599	1	breit	vielleicht doppelt	17838

Z. T. **Tabelle 14.**

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1	6501			Beginn des Untergrundes
2				
3				
4				
5	6444 — 6413	5	diff.	
6				
7				
8	6007 — 5992	2	diff.	
9				
10	5975 — 5952	3	„	
11				
12				
13				
14	5648 — 5616	1	diff.	
15				
16				

Z. T. **Tabelle 15.**

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1				
2	6566—6540—6529	3	alles s. diff.	
3	6509 — 6489	3		
4	6467 — 6447	6		
5				
6	6430 — 6412	9		
7				
8	6356			Ende des Untergrundes
9				
10				
11	6125			Beginn des Untergrundes
12				
13	6080 — 6048	8		
14	6008 — 5978	7		
15				
16	5965 — 5946	10		
17	5876			Ende des Untergrundes

Rb_2SO_4Sm −150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
6570	1	diff.		15216
6531	3	„		15307
6483	8	„		15421
6452	3	„		15495
6437	7	„		15531
6422	7	„		15567
6036	1	diff.		16568
6011	3	„		16631
5996	6	„		16673
5969	8	„		16748
5959	7	„		16777
5686	0			17582
5659	1	diff.		17666
5638	2	„		17732
5627	4	„		17766
5613	3	„		17811

$MgSO_4Sm$ −150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
6614			Beginn d. Untergrundes	15115
6565 — 6530	5	diff.		15228 15310
6506 — 6485	5	„		15366 15416
6466	6	f.		15461
6460—6455—6444	9	breit		15487
6427 — 6411	10	s. breit	vielleicht doppelt	15555 15594
6399	8	f.		15623
6387			Ende d. Untergrundes	15652
6176,8	0			16185
6159,5	0			16231
6122,0	2	diff.		16330
6117,5	3	„		16342
6079 — 6057	6	„	Abfall bis 6047	16445 16505
5994,5	8	s. f.	In einer Bande von 6013—5978	16677
5985,5	7	„		16702
5968 — 5937	10	s. breit	nach läng. λ abfallend; wahrscheinl. Komplex	16751 16839
			Ende d. Untergrundes	

Tabelle 15.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
18				
19	5749	0		
20	5713	1		
21	5675,0	1		
22				sehr verwaschen und miteinander verbunden
23	5659,0	2		
24	5642,0	2		
25				
26	5619,5	3		
27				
28	5597,0	7		
29	5577	4		
30	5563	3		

Z. T. Tabelle 16.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1	6541			Beginn des Untergrunde
2				
3				
4	6504	1	diff.	
5				
6	6479	3	s. diff.	
7	6464—6457—6449	6	„	
8	6439—6432—6426	7	„	
9				
10	6397	2	diff.	6365 Ende d. Untergrunde
11	6072			Beginn des Untergrunde
12				
13				
14	6036 — 6021	6	s. diff.	
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23	5964—5956—5951	9	„	gegen längere λ allmählich abfallend
24				
25				
26				
27				
28				
29	5861			Ende des Untergrunde

$MgSO_4Sm$ (Fortsetzung)

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
5803	0	diff.		17228
5753	0	„		17377
5714,5	2	„	Hof	17494
5673,0	4	f.	langwell. Kante einer bei 5640 beginn. Bande	17623
5658,2	5	f.	in einer diff. Bande	17669
5650,2	5	f.		17694
5641,5	4	diff.	wahrsch. dopp.; schwäch.	17721
5630,1	4	f.	[Komp. nach kürz. λ	17757
5622,5	6	diff.	nach kürz. λ verwasch.	17781
5607,7	4	s. f.		17828
5602—5597—5591	3	breit		17862
5579,5	7	„	Maximum	17919
5567,4	4	f.		17957

$CaSO_4Sm$ − 150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
6535			Beginn d. Untergrundes	15298
6516,0	1	f.		15343
6510,5	1	f.		15355
6500,0	3	f.		15380
6489,8	0	f.		15406
6475,5	2	f.	[Begleiter	15438
6468—6455,5—6448	5	breit	vielleicht m. längerwell.	15486
6430	5	f.	(Hof nach kürzeren λ)	15548
6405,9	0	f.		15606
6391,5	0	f.		15641
6053,5	2	f.		16515
6047,0	2	f.		16532
6040,5	2	etw. diff.		16550
6031,0	7	z. f.		16576
6022,9	7	„		16599
6015,6	3	etw. diff.		16618
6008,1	4	diff.		16639
5998	1	etw. diff.		16668
5993	1	f.		16681
5989,0	1	f.		16693
5981,3	2	f.	verbunden mit 22	16714
5974,0	3	f.	verbunden mit 23	16734
5961,2	10	diff.		16770
5955,0	10	„		16788
5950,7	4	f.		16800
5922,5	1	f.		16880
5900,0	1	f.		16944
5884,5	0			16989
5863	0			17051

Tabelle 16.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
30				
31	5646 — 5623	7	diff.	
32				
33				
34				
35				
36				
37				
38	5549	0		

Tabelle 17.

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1	6508			Beginn des Untergrundes
2				
3	6457	4	s. diff.	
4				
5	6405—6387	9	s. diff.	
6				
7				
8	6047			Beginn des Untergrunde
9				
10	5965	5	diff.	
11	5940—5927	10	s. diff.	
12	5894			Ende des Untergrunde
13	5825	1		
14				
15				
16	5640	4	s. diff.	
17	5589—5577	8	s. diff.	
18				

Tabelle 18.

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1	6690—6342			Untergrund, darin Nr. 4
2				
3				
4	6399—6385	7	diff.	
5				

CaSO$_4$Sm (Fortsetzung)

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
5676,3	0			17612
5643,6	4	f.		17714
5636,8	7	etw. diff.		17736
5628,1	9	f.		17763
5621,4	1	f.		17784
5590,5	0			17882
5587,0	0			17894
5577,6	0			17924
				18016

SrSO$_4$Sm

−150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
6498	2	diff.		15385
6484,8	2	diff.		15416
6451,2	5	diff.		15497
6412,0	2	f.	verbunden mit der folgenden	15591
6404—6397,5—6392	10	f.		15627
6376,1	0			15679
6363	0			15711
6031,7	1	diff.		16574
6012—5999,3—5993,8	4	diff.		16664
5972—5963,5—5957	8	diff.	nach kurzem λ sehr steil abfallend	16764
5932,5	10	f.		16852
5902,7	1	diff.		16937
				17163
5664,2	1			17650
5653,1	1			17684
5636,8	3	diff.		17736
5582,6	10	f.		17908
5556,5	2	diff.		17992

BaSO$_4$Sm

−150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
6482,5	5	f.		15422
6462,0	4	f.		15471
6430,0	3	diff.		15548
6403—6390,5—6381	10	breit	nach längeren λ allmählich, nach kürzeren sehr steil abfallend	15644

Tabelle 18

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
5	6035—5889			Untergrund, darin Nr.
6				
7				
8				
9	5936—5924	6	diff.	
10				
11	5832—5823	1	breit	
12				
13	5795—5619	3	breit	
14				
15	5582—5567	4	diff.	

Tabelle 1

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1	6516	3	diff.	wahrscheinlich komple max. 6466 und 6448
2	6473 — 6450	8	diff.	
3				
4				wahrscheinlich komple max. 6433 und 6417
5	6436 — 6418	8	diff.	
6				
7				
8				
9	6074	4	diff.	
10	6052	4	diff.	
11	6009	8	z. f.	
12	5995—5981	10	breit	
13				
14				
15	5965—5953	8	breit	nach kürz. λ verwasch
16	5707	2	diff.	
17				
18	5645	5	diff.	
19	5619	5	f.	
20	5608	3	f.	

$BaSO_4Sm$ (Fortsetzung.)

−150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
6016,0	5	diff.		16618
6001,5—5986,5	8	breit		16658
5972,0	8	f.		16700
5959—5944—5940	9	breit	wie Linie 4	16740
5932—5926—5921	10	„		16819
5910,0	8	f.		16870
				16916 17155
5646	4	diff.		17707
5632	4	diff.	Maximum; Abfall wie Linie 4	17751
5578,5	10	f.		17987
5564,5	4	f.		17965

$ZnSO_4Sm$

−150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
6514	1	diff.		15347
6470,0	5	f.		15452
6460,0	7	f.		15476
6449,0	6	f.		15502
6429,3	6	f.		15549
6155	0			16242
6108	0			16367
6097	0			16397
6072	1	diff.	wahrscheinlich doppelt	16464
6054,1	1	diff.		16513
6008,7	5	diff.		16638
5990,2	10	breit	verbunden m. d. folgenden	16689
5984,2	5	f.		16706
5976,0	5	f.		16729
5958,8	7	diff.		16777
5707	8	diff.		17517
5650	4	diff.		17694
5644,2	5	f.		17712
5617,5	9	f.		17796
5609	6	diff.		17823

Tabelle 20.

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Besch.	Anmerkung
1				6565 Beginn d. Untergrundes
2				
3				
4	6506	3	diff.	
5				
6	6454—6442—6432	10	breit	
7				
8				
9	6357	0	diff.	
10				
11				
12				6090 Beginn d. Untergrundes
13	6049	3	diff.	
14				
15	5990—5969	10	s. diff.	
16				
17				
18	5897	0	diff.	
19				
20				
21				5680 Beginn d. Untergrundes
22	5656	3	s. diff.	
23				
24	5636	5	f.	
25				
26	5628	5	f.	
27				
28				

Tabelle 21.

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Besch.	Anmerkung
1	6549			Beginn des Untergrundes
2				
3				
4	6453	5	diff.	
5	6434—6413	7	diff.	
6				
7	6029	5	diff.	gleichzeitig Beginn d. Untergrundes
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14	5964—5951	9	breit	

$CdSO_4Sm$ −150°

λ	Int.	Besch.	Anmerkung	ν
6572,0	4	f.		15212
6559—6540	5	breit		15242 15286
6526,8	5	f.		15317
6504,0	5	f.		15371
6481,0	4	f.		15425
6447,0	10	f.		15507
6437,0	10	f.		15531
6421	0			15570
				(15726)
6127,5	3	diff.		16315
6081,0	9	f.		16440
6066,7	6	diff.		16479
6048,2	9	diff.		16529
6022,0	4	diff.		16601
5985,0	10	f.		16704
5974,0	10	breit		16734
5959	0			16777
				(16958)
5764,0	2	f.		17344
5715	0			17493
5671,0	8	diff.		17629
5660,0	8	f.		17663
5647,2	4	f.		17703
5636,0	10	f.		17738
5629,0	3	f.		17760
5623,8	10	f.		17777
5620,8	9	f.		17786
5602,8	1	f.		17843

$Al_2(SO_4)_3Sm$ −150°

λ	Int.	Besch.	Anmerkung	ν
6509,0	4	f.		15359
6499,5	4	f.		15381
6474,3	8	f.		15441
6455,0	5	etw. diff.		15487
6430,0	8	f.		15548
6417,5	0			15578
6030,8	3	f.		16577
6022,8	5	f.		16590
6008,2	3	f.		16639
5998	0			16668
5990	0			16690
5982	0			16712
5978	0			16723
5960,7—5954,0	10	f.		16772 16791

Tabelle 21.

Nr.	λ	Int.	Besch.	Anmerkung
15	5638	4	f.	
16	5629	3	f.	
17				
18	5589	0		
19	5579	0		

Tabelle 22.

Z. T.

Nr.	λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung
1	6614	0		
2				
3	6557	0	—	
4	6527	4	diff.	Max.
5	6493	5	„	
6	6477	8	„	
7	6459	1	f.	
8	6433	3	diff.	
9	6413	3	f.	
10	6397	3	s. diff.	Max.
11	6366	0		
12	6130—6117	5	diff.	
13				
14	6068—6049	10	„	
15				
16	6016—6005	10	„	
17				
18	5977—5967	5	„	
19				
20	5952	4	„	
21	5935	4	„	
22	5905	1	„	
23	5836	0		
24	5732	4	diff.	
25	5639	0		
26	5641	10	„	
27	5622	1	„	
28	5599	0		
29	5576	0		

$Al_2(SO_4)_3Sm$ (Fortsetzung)

λ	Int.	Besch.	Anmerkung	ν
5637,5	4	f.		17733
5628,0	6	f.		17763
5624	0			17776
				(17887)
				(17919)

$La_2(SO_4)_3Sm$

−150°

λ	Int.	Beschaffenheit	Anmerkung	ν
6614,0	2	s. f.		15115
6604,5	2	„		15137
6554,0	8	„		15254
6523,0	10	„		15326
6502,0	8	„		15376
6474,5	10	„		15441
6453,0	8	„		15492
6439,0	8	„		15526
6417,5	0			15578
				(15628)
				(15704)
6121,5	6	s. f.		16331
6113,0	6	„		16354
6056,0	10	breit		16508
6019,0	5	s. f.		16609
6009,2	10	f.		16636
5990,2	5	s. f.		16690
5976,8	8	f.		16727
5971,9	6	„		16740
5951,5	2	s. f.		16798
5938,0	6	f.		16836
				(16921)
				(17130)
5729,0	9	s. f.		17450
				17573
5641,0	10	f.		17722
5622,0	5	„		17782
5594,8	1	s. f.		17869
5574,0	1	s. f.		17935

Tabelle 23

$Gd_2(SO_4)_3Sm$ nach Urbain (Kathodenstrahlerregung)

Nr.	λ	ν	Int.	Bemerkungen
1	6455	15488	st.	diff.
2	6335	15781		,,
3	6035	16565	s. st.	diff. Max. mit folg. verbunden
4	5980	16718		
5	5885	16988		
6	5675	17616	m.	
7	5610	17820	st.	
8	5545	18029	ch.	
9	5465	18293	0	zweifelhaft

α_b-Teilgruppen zeigt durchweg fast dieselbe Lage, wenn auch die nach Rot zu folgende Differenzierung der Teilgruppen für die einzelnen Salze verschieden ist. Die α_c-Teilgruppe zeigt stärkere Abweichungen (vgl. z. B. Li mit Na). Diese scheinen jedoch nicht so sehr in einer Verschiebung der Hauptlinie als vielmehr in einer Änderung der relativen Intensität der Unterbanden dieser Teilgruppe zu beruhen.

Die Sulfate der *zweiwertigen* Kationen zeigen einen etwas komplizierteren Bau, vor allem der α_c-Teilgruppe, die überhaupt relativ heller ist als bei den Alkalisulfaten. Auch die Schärfe der Linien ist größer als bei den Alkalisulfaten. Die Verschiebung der Hauptlinien geht in demselben Sinne wie es bei den Sulfiden und Oxyden beobachtet wurde. Während bei Übergang von Mg zu Ca eine Verschiebung nach Rot stattfindet, ist die Verschiebung in der Reihe Ca—Sr—Ba nach Violett zu; Zn ist wiederum gegen die Erdalkalien stark nach Rot verschoben, Cd gegen Zn dann wieder analog der Reihe Ca—Sr—Ba nach Violett. Wenigstens gilt dies für den Schwerpunkt des Spektrums. Da aber bei Cd gleichzeitig eine auffallende Verringerung des Abstandes der Teilgruppen eintritt, ist die Verschiebung in der α_c-Teilgruppe nach Rot zu gerichtet.

Die Sulfate der *dreiwertigen* Kationen zeigen eine bemerkenswerte weitere Verschärfung der Unterbanden, so daß etwa beim Lanthansulfat schon bei Zimmertemperatur eine recht deutliche Auflösung erfolgt. Die Teilgruppen sind in ihrer Intensitätsverteilung noch etwas komplizierter als die

Tabelle 24

Äußere Teilgruppen des Samariums in Erdalkalisulfaten bei Zimmertemperatur

Grundmaterial	λ	ν	Int.	Anmerkung
$MgSO_4$:				
α_s	7080	14 102	2	sehr verwaschen, zusammenhängend
	6930	14 426	2	
	6870	14 552	2	
α_d	5305	18 845	2	breit 5320—5290
	5250	19 042	2	5260—5240
$CaSO_4$:				
α_s	6960	14 364	2	breit, zusammenhängend
	6910	14 468	2	
	6820	14 659	0	fraglich
α_d	5346	18 700	2	
	5331	18 753	2	mit folg. zusammenhängend, sehr verwaschen
	5304	18 848	2	5290—5310
$SrSO_4$:				
α_s	6920	14 447	2	6970—6910
	6830	14 678	2	6850—6820
α_d	5321	18 788	1	sehr verwaschen, zusammenfließ.
	5302	18 856	1	
	5254	19 028	2	5260—5240, sehr diff.
$BaSO_4$:				
α_s	6980	14 328	—	Anfang des Untergrundes, alle folgenden ziemlich scharf
	6940	14 405	2	
	6920	14 447	2	
	6890	14 510	0	
	6850	14 595	1	
	6820	14 659	2	
	6780	14 745	1	
	6720	14 812	2	
α_a	6560	15 240	1	
α_c'	5464	18 297	3	
	5450	18 344	3	
	5424	18 431	0	
α_d	5398	18 520	2	
	5376	18 596	1	
	5359	18 655	2	
	5346	18 700	2	
	5333	18 746	2	
	5312	18 820	1	
	5298	18 870	2	
	5274	18 956	2	
	5255	19 024	2	
	5219?	19 155	0	
	5202?	19 218	0	

der zweiwertigen Sulfate. Die Verschiebung von Al zu La erfolgt nach längeren Wellen. Die Kompliziertheit des Spektrums im $La(SO_4)_3$ läßt, namentlich infolge der großen Intensität der jeweils längstwelligen Glieder der Teilgruppen, den Verdacht aufkommen, daß hier eine Überlagerung zweier Spektrenarten, wie es etwa bei CaS (*h*- und *n*-Spektrum, Abschn. 8) beobachtet ist, vorliegen könnte.

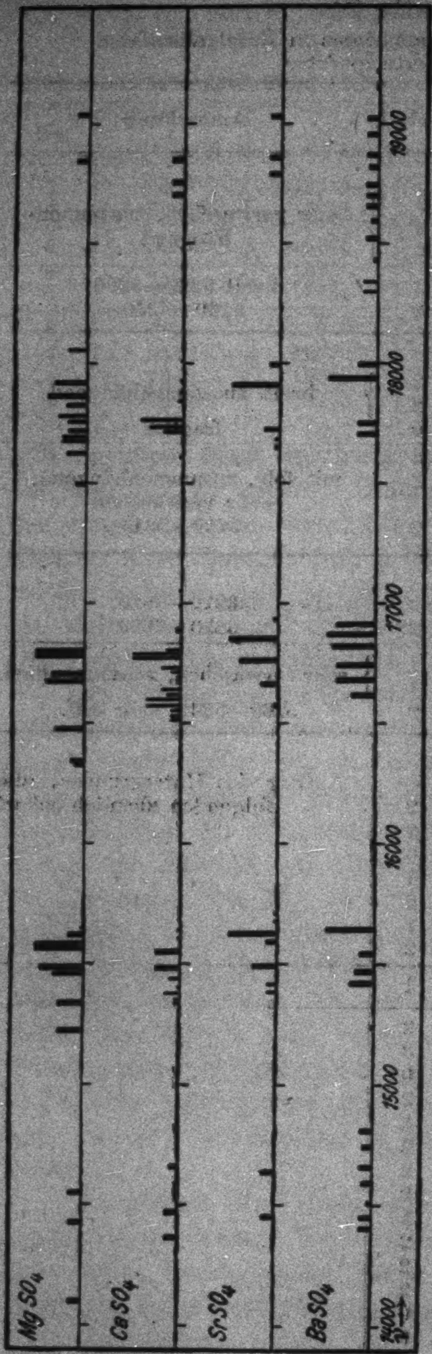


Fig. 8. Spektren des Samariums in Sulfaten

12. *Erweiterung der Teilbandenzahl.* — Für die Aufstellung von Gesetzmäßigkeiten der Phosphoreszenzspektren ist es sehr wichtig, daß es gelang bei $MgSO_4Sm$, $CaSO_4Sm$, $SrSO_4Sm$ und $BaSO_4Sm$ noch weitere Teilgruppen, außer den schon beschriebenen drei aufzufinden, und zwar eine langwellige mit α_1 bezeichnet und eine kurzwellige α_2. Ihre Intensität ist außerordentlich geringer als die der Hauptgruppen und dürfte etwa nur einige wenige Prozent derselben betragen. Tab. 24 gibt eine Zusammenstellung der

aufgefundenen Linien. Auffallend ist hierbei die große Zahl der einigermaßen scharfen Unterbanden bei $BaSO_4$.

Die Feststellung dieser Teilgruppen erfolgte mit einem Fuessschen Einprismenspektrographen. Die Aufnahmen wurden im übrigen genau so, wie in Abschn. 3 angegeben, gemacht. Es genügte im allgemeinen eine Expositionszeit von etwa 40 Min., um die neuen Teilbanden zu erhalten, wobei allerdings die mittleren Teilgruppen schon außerordentlich stark überexponiert waren. Fig. 3 zeigt etwas schematisch die Lage der neuen Teilgruppen im Vergleich zu den Hauptlinien der mittleren Teilgruppen. Daß bei den anderen Phosphoren ebenfalls noch neue Teilgruppen auftreten, ist wohl möglich bis jetzt ist es aber noch nicht, auch nicht okular, gelungen, solche vor allem bei den allerdings nicht ganz so stark leuchtenden Sulfiden aufzufinden.

Marburg, 1. September 1927.

(Eingegangen 5. September 1927)

2. *Der selbsttönende Kristall als thermischer Effekt;*

von Franziska Seidl

A. Trevelyan machte bereits im Jahre 1829 die Beobachtung, daß ein heißes Eisenstück, gegen einen Bleiblock gelegt, einen Ton erzeugt. Gilbert stellte fest, daß dabei der Ton von einem Zittern der Metallmasse begleitet war. Faraday, Seebeck und andere Forscher schlossen sich alle der Erklärung Trevelyans an, der der Meinung war, daß die Ursache der Vibrationen die Ausdehnung des kalten Metalles an den abwechselnden Berührungsstellen mit dem heißen Metalle sei (Trevelyanscher Wackler).

Tyndall, der gleichfalls obiger Ansicht war, stellte diesbezügliche Versuche nicht nur mit Metallen verschiedener Wärmeleitfähigkeit, sondern auch mit gleichen Metallen, und zwar Eisen auf Eisen, Kupfer auf Kupfer, Messing auf Messing und Silber auf Silber an. Der Effekt blieb aber auch dann nicht aus, wenn Messing auf Bergkristall, auf Rauchtopas, Flußspat, vorzüglich aber auf Steinsalz verwendet wurde.

Auf diese Art der Tonerzeugung führt K. Lichtenecker den „selbsttönenden“ Kristall zurück.

Ganz kurz möchte ich hier nochmals erwähnen, daß ich anläßlich einer Untersuchung über den schwingenden Kristall in der von Lossew angegebenen Schaltung des selbsttönenden Lichtbogens die Beobachtung machte, daß an der Kontaktstelle (Metallelektrode-Kristall) ein stabiler reiner Ton zu hören war.

Diese Erscheinung ist von der Größe der angelegten Spannung und vom mechanischen Druck der Spitze auf den Kristall abhängig; ferner ist für den Effekt die die Kontaktstelle umgebende Gashülle wesentlich. Bei einem bestimmten Vakuum setzen die elektromagnetischen Schwingungen aus.

Vergrößert man aber den Druck bis zum Anfangswert, dann setzen die Schwingungen wieder ein. Nachdem beim Evakuieren eine akustische Wirkung nicht wahrzunehmen ist, muß der Vorgang mit Hilfe des Oszillographen beobachtet werden. Letztere Beobachtung ist zwar für die erzeugten elektromagnetischen Schwingungen von großem Interesse, und es kommt die akustische Wirkung nur insofern in Betracht, als letztere gleichzeitig an Intensität mit der elektromagnetischen Schwingungsenergie abnimmt, was Anlaß zur Annahme gibt, daß elektromagnetische und akustische Schwingungserzeugung ihren Sitz in der an der Kontaktstelle befindlichen Gasschichte haben. Die Erscheinung des „selbsttönenden" Kristalles wurde mit Rücksicht auf die vielen Ähnlichkeiten mit dem selbsttönenden Lichtbogen, möglicherweise durch einen mikroskopisch kleinen Lichtbogen oder einer anderen Gasentladung gedeutet. Die Gasentladungsstrecke wurde parallel liegend zu einer direkten Berührungsstelle angenommen. Diese Annahme erscheint begründet durch die große Stromdichte an der Spitze, die ungefähr 100 Amp./mm^2 beträgt, ferner durch die hohe Feldstärke in der unmittelbaren Umgebung der direkten Berührungsstelle. An der Kontaktstelle selbst liegen ungefähr 6 Volt (für Rotzinkerz), so daß bei einer Entfernung zwischen 0,01 und 0,001 mm ein Spannungsgefälle zwischen 6,10^3 und 6,10^4 Volt besteht. Zur weiteren Begründung muß erwähnt werden, daß während des Tönens im Dunkeln eine Lichterscheinung, die manchmal rötlich ist, beobachtet werden kann. Es wurden verschiedene Versuche gemacht, um eine Gasentladung zu beeinflussen, die folgende Resultate ergaben.

Wurde die Einstellvorrichtung in ein starkes Magnetfeld gebracht, so wurde die Tonfrequenz erniedrigt. Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß zu diesen Versuchen nicht wie gewöhnlich eine Stahlspitze verwendet wurde, sondern Materialien, welche vom Magnetfelde nicht beeinflußt werden. Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß zunächst die Frequenz im Magnetfeld, dann ohne Magnetfeld und zur Kontrolle nochmals mit Magnetfeld bestimmt wurde. Immer wieder zeigten die Oszillogramme eine Abnahme der Frequenz, sobald das Magnetfeld eingeschaltet worden war. Wie die folgende Tabelle zeigt, wurden Wolfram und Silber gewählt:

Material	1. Aufnahme	2. Aufnahme	3. Aufnahme
Silber . .	mit M. F. 836,1	ohne M. F. 848,2	mit M. F. 836,1
Wolfram .	mit M. F. 904,0	ohne M. F. 930,0	mit M. F. 904,0

In dieser Tabelle bedeutet M. F. magnetisches Feld und die Zahlen geben die Frequenz in Hertz an.

Auch wurde die Einstellvorrichtung unter Paraffinöl gebracht, um zu zeigen, daß die die Kontaktstelle umgebende Gashülle für den Effekt notwendig ist. Das Tönen hielt an und setzte erst bei Erhitzung des Paraffinöles aus. Es wurde angenommen, daß die an der Kristalloberfläche festsitzende Gasschichte, die sich ja auch in unmittelbarer Umgebung der Kontaktstelle befindet, zunächst vom Paraffinöl nicht verdrängt wird. Erst beim Erhitzen entweicht die Gasschichte von der Kristallfläche und das Paraffinöl tritt an ihre Stelle. In diesem Augenblick hört das Tönen auf und kann auch durch Spannungsänderung nicht mehr hervorgerufen werden. Es wurden mehrere Beobachtungen gemacht, die alle das gleiche Resultat ergaben.

Wenn man den „selbsttönenden“ Kristall in Glimmlampenschaltung verwendet, so konnte man mit demselben ein periodisches Tönen erzeugen, wie man es bekannterweise erreicht, wenn man eine Glimmlampe parallel zu einem Kondensator schaltet und zu dieser Gruppe in Serie einen hochohmigen Widerstand legt. Ebenso wie bei der Glimmlampe setzt auch beim „selbsttönenden Kristall“ in ebenerwähnter Schaltung das Schwingen und somit auch das Tönen beim Abwärtsgehen mit der Spannung bei tieferen Spannungswerten ein, als es beim Aufwärtsgehen mit der Spannung aussetzt.

Es war sehr naheliegend, nachdem sich auch noch erwies, daß eine akustische Frequenzänderung in gleicher Weise und gleichzeitig mit der elektromagnetischen Frequenzänderung erfolgte, den Ursprung der elektromagnetischen und akustischen Schwingungen in die Gasschichte zu verlegen.

K. Lichtenecker[1]) versucht den „selbsttönenden“ Kristall auf Grund des in guten Wärmeleitern, wie in den Metallen, herrschenden hohen Temperaturgefälles zu erklären und erinnert zunächst an den Trevelyanschen Wackler. Ferner weist er auf die von **Benedicks**[1]) zur Erzeugung hoher Temperaturgefälle verwendete Temperaturdrossel. Eine solche kann dadurch erhalten werden, daß man einen Keil auf ein kompaktes Metallstück aufsetzt.

---

[1]) K. Lichtenecker, Zeitschr. f. techn. Physik. S. 161. 4. 1927.

Seiner Erklärungsweise nach bilden beim selbsttönenden Kristall die durch den Kristallkontakt ausgelösten Schwingungen des elektrischen Schwingungskreises höchstens die Rolle eines anregenden Agens. Es soll das steile Temperaturgefälle an der Spitze Anlaß geben, daß eine akustische Wirkung hervorgerufen wird. Hält man sich das Experiment des **Trevelyan**schen Wacklers vor Augen, so ist das Selbsttönen des Kristalles nach Auffassung **K. Lichteneckers** so zu erklären, daß im Rhythmus der erzeugten elektromagnetischen Schwingungen eine Erhitzung und gleichzeitige Ausdehnung einerseits der Spitze, andererseits der berührten Kristallstelle stattfindet und auf diese Weise die Umsetzung elektromagnetischer Schwingungen in akustische ausgelöst wird.

Sollen die elektromagnetischen Schwingungen nur das anregende Agens bilden, so müßte für die akustische Wirkung ein kurz andauerndes Einschalten des Schwingungkreises genügen, um das Tönen einzuleiten und nach Abschalten des Schwingungskreises wäre zu erwarten, daß nicht unbedingt gleichzeitig mit dem Abschalten des Schwingungskreises die akustische Wirkung gänzlich verschwindet. **K. Lichtenecker** betont in seiner Arbeit, daß die elektromagnetischen Schwingungen ohne Frage für das mechanische Anstoßen der akustischen Schwingungen oder für deren *gesicherte* Aufrechterhaltung in Betracht kommen können.

Danach wären die elektromagnetischen Schwingungen für das Zustandekommen des Effektes wohl unterstützend, aber *nicht unbedingt notwendig*.

Zur Bekräftigung seiner versuchsweisen Annahme führt **Lichtenecker** einige von mir ausgeführte Versuche und deren Resultate an, und bezieht sich zunächst darauf, „daß der Ton unbeschadet gleicher Frequenz des elektrischen Schwingungskreises an den verschiedenen Stellen des Kristalles, also bei verschiedener mechanischer Bindung mit der Kristallunterlage, eine verschiedene Tonhöhe haben kann“.

---

1) C. **Benedicks**, Ann. d. Phys. 55. S. 1. 1918.

Es erscheint mir in diesem Falle sehr gut möglich, daß die mechanische Bindung, das heißt der Druck, mit dem die Metallelektrode aufsitzt, an verschiedenen Stellen gleich groß sein kann und trotzdem verschiedene Tonfrequenz erzeugt wird Da Rotzinkerz kein homogenes Gebilde ist, kann an verschiedenen Stellen die Leitfähigkeit verschieden sein und dadurch die direkte Berührungsstelle Anlaß zur Änderung der Tonfrequenz werden.

Bezüglich der mechanischen Bindung möchte ich erwähnen, daß die Spitze oft so fest aufsitzt, daß es nicht mehr möglich ist, den Druck mit der Einstellschraube zu vergrößern und man nachher auf der Kristalloberfläche eine Verletzung derselben durch die Spitze sehen kann. Außerdem sei hier noch ausdrücklich erwähnt, daß verschiedene Einstellvorrichtungen, darunter solche ohne jede Federung der Spitze verwendet wurden, so daß dieselbe keinerlei Bewegungsfreiheit hatte.

Ferner führt Lichtenecker die von mir gemachte Beobachtung an, „daß die Tonhöhe sich stetig mit der angelegten Spannung und damit mit der ins Spiel kommenden Energie und Jouleschen Erwärmung der Kontaktstelle ändert“, und hebt ganz besonders hervor, daß es mir auch gelungen ist, das Tönen wahrzunehmen, wenn der Kristallstahlkontakt einfach an eine Gleichstromspannung gelegt wurde. Dazu wurden Akkumulatoren verwendet. Das Tönen war nicht längere Zeit zu erhalten und änderte auch mit der Spannungsänderung fast nicht die Tonhöhe. Anders war es bei Verwendung der Netzspannung. Es war ein stabiler Ton zu hören, der bei Spannungsänderung wohl seine Intensität, aber nicht seine Frequenz veränderte. Es hatte den Anschein, als ob der den Ton erzeugende Wechselstrom seinen Ursprung im Netz habe. Bezüglich der verwendeten Akkumulatoren sei noch erwähnt, daß ihre Spannung von der Schalttafel abgenommen wurde und somit ebenfalls die Möglichkeit eines induzierten Wechselstromes besteht. Nach Lichtenecker müßte ein Versuch mit Akkumulatoren derart verlaufen, daß mit zunehmender oder abnehmender Spannung eine Frequenzänderung vor sich geht. Denn nach seiner Auffassung ist der Effekt nur vom Temperaturgefälle und von der mechanischen Bindung abhängig. Letztere konnte infolge der Telephonkonstruktion als Einstellvorrichtung in feinster Weise variiert werden. Das Temperaturgefälle ändert sich mit der Spannung. In der nächsten Arbeit wird dieses Experiment mit eingeschaltetem Oszillographen wiederholt werden. Zeigt der Oszillograph keinen Wechselstrom an und besteht eine akustische Wirkung, dann ist die thermische Auffassung Lichteneckers bestätigt.

Mit Hilfe der Annahme zweier parallel geschalteter Widerstände, von denen der eine durch die direkte Berührungsstelle, der zweite durch eine Gasentladungsstrecke gebildet wird, versuchte ich die ganzen Versuchsergebnisse zu deuten und damit auch die Abhängigkeit der Frequenz vom mechanischen Druck. Die Frequenz steigt erfahrungsgemäß, wenn die Stromstärke zunimmt. Bezeichnet man den Kontaktwiderstand mit K und den Widerstand der Gasstrecke mit L, dann wird die Gesamtleitfähigkeit ausgedrückt durch:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{K} + \frac{1}{L}.$$

Wird durch Vergrößerung des mechanischen Druckes der Kontaktwiderstand vermindert, so wird $\frac{1}{K}$ größer, und es wird bei gleicher Gesamtstromstärke ein kleinerer Strom durch L fließen. Stromabnahme hat aber Frequenzerniedrigung zur Folge. Bei immerwährender Verbesserung des Kontaktes durch Druckerhöhung müßte das Tönen aufhören.

Ein Experiment, welches einerseits unter günstigsten Bedingungen für die Lichteneckersche Auffassung bezüglich der alleinigen Abhängigkeit der akustischen Erscheinung von einem hohen Temperaturgefälle gemacht wurde, andererseits die günstigsten Bedingungen hatte für die Annahme, daß nach meiner Auffassung bei vorzüglichstem Kontakt das Tönen aufhören müßte, bestand in folgendem.

Eine Messingstange von 16 mm Durchmesser und 24 cm Länge wurde in der Mitte zu einer Drossel abgedreht (Fig. 1). Die engste Stelle hatte einen Querschnitt von etwa 0,2 mm², die Stromdichte an dieser Stelle betrug etwa 250 Amp. pro Quadratmillimeter. Durch diese Anordnung waren auch ausgezeichnete Abkühlungsverhältnisse geschaffen. Die Drossel wurde mit 600 bis 3000 Perioden durch eine Hochfrequenzmaschine gespeist.

Es konnte in diesem Falle keine akustische Wirkung festgestellt werden. Das heißt, daß eine Ausdehnung der Drosselstelle im Rhythmus der Hochfrequenz, oder überhaupt eine periodische Ausdehnung nicht stattgefunden hat und ich glaube aus diesem Falle schließen zu dürfen, daß man auf eine Gasstrecke nicht

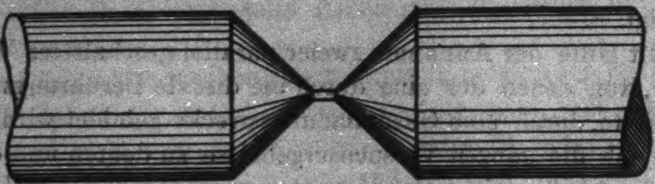


Fig. 1

verzichten kann. Die Enden der Messingstange sind frei beweglich, so daß eine mechanische Bewegung nicht behindert werden konnte.

Zur Feststellung einer Gasentladung während des Tönens wurde ein Hochfrequenzstrom durch einen Stahlspitze–Messingkontakt geschickt (Fig. 2). Die Stahlspitze war zwischen zwei massiven Kupferbacken festgeklemmt und mit Hilfe einer großen Schraube (Durchmesser des Schraubenkernes etwa 7 mm) eine

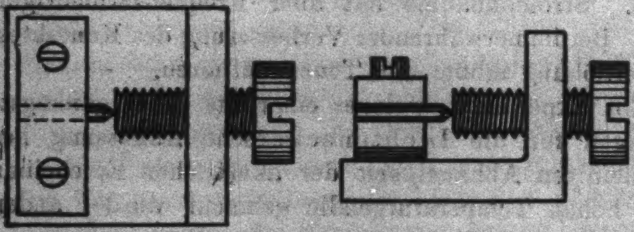


Fig. 2

Messingplatte angedrückt worden. Als Messingplatte fand das flachgeschliffene Ende der Schraubenspindel selbst Verwendung, um die ganze Apparatur so fest als möglich und ohne jede Bewegungsfreiheit für die Spitze zu konstruieren. Die Messingplatte wurde mit aller Gewalt gegen die festsitzende Spitze gedrückt, hierauf der Hochfrequenzstrom durchgeschickt und dabei im Dunkeln beobachtet. Deutlich sah man eine Leuchterscheinung während des Tönens. Suchte man eine instabile

Einstellung zu treffen, so setzte mit der Leuchterscheinung das Tönen aus. Einmal wurde die Einstellung ungeändert gelassen, um sie in gleicher Anordnung wie beim Experiment nachher im Mikroskop zu beobachten. Dabei sah man, daß ein Teil der Spitze satt auf der Metallplatte aufsaß, der übrige Teil aber einen kleinen Luftspalt abgrenzte, in dem sich die Gasentladung ausbildete (Fig. 3). Die Spitze saß so fest auf, daß die Metallplatte an der Berührungsstelle eingedrückt war.

Es blieb noch die Frage offen, wo der Ursprung der akustischen Wirkung liegt. Denn nach **Lichtenecker** könnte die Berührungsstelle der Kristalloberfläche und die Spitze auf Art eines **Trevelyan**schen Wacklers bewegt werden, nach meiner bisherigen Ansicht wäre der Sitz der akustischen Auslösung in der Gasstrecke gelegen. Die Entscheidung lieferte bereits der Versuch mit der Anordnung, die in Fig. 1 dargestellt wurde. In diesem Falle wurde direkt an der Spitze eine Gasentladung durch die innige Metallbindung vermieden, so daß für eine Tonerzeugung einzig und allein das Temperaturgefälle in Betracht kommen könnte. Das Tönen blieb aber aus.

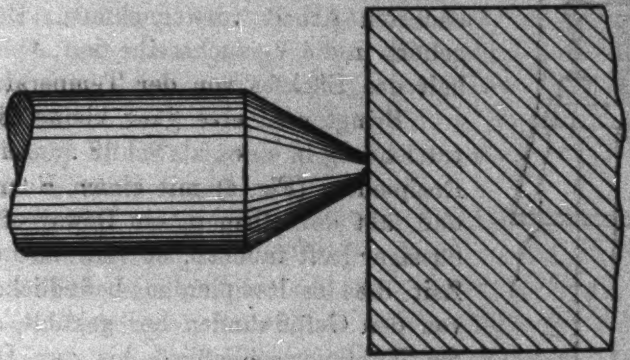


Fig. 3

Vor allem hält **Lichtenecker** die von mir durchgeführten Ölversuche günstig für seine Erklärungsweise und deutet sie folgendermaßen:

„Benetzt das Öl die eigentliche Kontaktstelle, also den Sitz des Temperaturabsturzes nicht, so besteht die Erscheinung weiter. Ja sie könnte durch das herangebrachte Öl noch gefördert werden, als dasselbe die nicht unmittelbar an der Spitze oder Schneide gelegenen Teile des Stahlkontaktes zuverlässig auf die Temperatur der Umgebung abkühlt, also das Bestehenbleiben des Steilgefälles gewährleistet. Tritt dagegen die Benetzung der eigentlichen Kontaktstelle und damit Kühlung der Drosselstelle ein, so hört auch das Tönen auf."

Durch diesen Versuch wollte ich die Abhängigkeit von der an der Kontaktstelle befindlichen Gasschichte zeigen. **Lichtenecker** ist es aber um das Temperaturgefälle zu tun und deshalb will ich einen Versuch aus meiner nächsten Arbeit vorwegnehmen. Derselbe gehört in die Versuchsreihe der „Abhängigkeit des Effektes von der Temperatur".

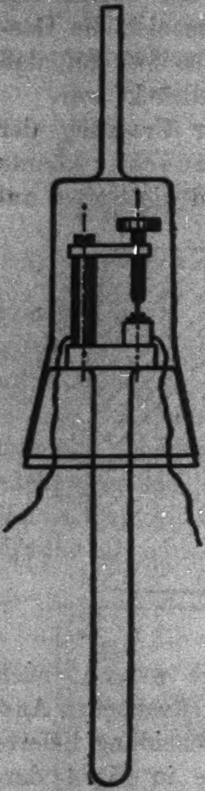


Fig. 4

Bringt man eine ganz kleine Einstellvorrichtung in einen als Schliff ausgeführten Rezipienten (Fig. 4) mit einem Rohransatz und läßt denselben in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft tauchen, so wird nach einiger Zeit die im Rezipienten befindliche Luft von den Gefäßwänden her gekühlt, so daß die Kühlung schließlich bis zur Drosselstelle fortschreitet. Das Tönen bleibt aufrecht erhalten, die Intensität steigt überaus stark. Dazu sei nebenbei erwähnt, daß nicht nur die akustische Wirkung an Intensität zunimmt, sondern mit Hilfe eines **Bell**schen Telephons auch die beträchtliche Steigerung der Energie der elektromagnetischen Schwingungen durch den an Intensität zunehmenden Ton im Telephon festgestellt werden konnte.

Für die Festlegung des Ursprunges der akustischen Wirkung sind noch einige Versuche vorgesehen. Ein Kriterium scheint mir folgende Untersuchung zu leisten.

In einem zweckmäßigen Rezipienten wird eine Einstellvorrichtung mit der Kombination Fe–Si und Eisen von der Hochfrequenzmaschine aus gespeist, und zwar mit möglichst kleiner Frequenz. Auf den hochpolierten Träger der Spitze fällt ein Lichtstrahl auf, der nach der Reflexion seinen Weg entsprechend lang und durch passende optische Anordnung zurücklegt, so daß auf einer Skala die Schwingungen nach Art des Oszillographen beobachtet werden können. Genügt das Temperaturgefälle allein, dann müssen die Schwingungen auch unverändert fortbestehen, wenn ein hohes Vakuum hergestellt wird.

Die Kombination Fe—Si und Eisen wird deshalb für diesen Versuch genommen werden, weil Benedicks fand, daß das auf diese Weise erzeugte Temperaturgefälle in Form einer Temperaturdrossel sehr hoch ist.

Auch mit selbsttönenden Kristallen werden ähnliche Versuche durchgeführt werden.

Zum Schlusse erwähnt Lichtenecker in seiner Arbeit, „daß die berichtete Fähigkeit, als Mikrophon zu wirken, eine allen derartigen Kontakten unter geeigneten Umständen der Leitfähigkeit und mechanischer Bindung gemeinsame Eigenschaft ist, so daß hierin eine Besonderheit zunächst nicht erblickt werden kann“.

Dazu sei bemerkt, daß ich die Mikrophonwirkung nur nebenbei erwähnte, und in meiner Arbeit sogar ausdrücklich betonte, daß man genötigt sei, sehr laut zu sprechen, um eine günstige Wirkung zu bekommen. Ich erwähnte die Mikrophonwirkung nur, um damit ein analoges Experiment zum lauschenden Lichtbogen zu bringen, und die Möglichkeit der Deutung der Erscheinung durch eine Gasentladung zu bestärken. Dazu war aber auch notwendig, daß ein Analogon zum sprechenden Lichtbogen gefunden wurde, und dies geschah in Verwendung des Kristalles als Telephon.

Es war von vornherein gar nicht mit Bestimmtheit zu sagen, daß infolge der Mikrophonwirkung auch unbedingte Telephonwirkung auftreten muß.

Lichtenecker erinnert auch an das Tönen, welches entsteht, wenn man ein Kölbchen aus Quarz vor der Knallgasflamme bläst. Infolge der außerordentlich geringen Wärmeleitfähigkeit des Quarzes ist die Übergangsstelle von höchsten Temperaturen zur gewöhnlichen Zimmertemperatur sehr schmal, so daß in derselben ein ungewöhnlich hohes Temperaturgefälle entsteht, durch welches „mechanische Schwingungen — und zwar im festen Körper, nicht in Luft — ausgelöst werden“.

Mit den Spannungsgrößen, die ich für den selbsttönenden Kristall verwende, ist es aber ohne besonderen Schwingungskreis noch nicht gelungen, ein stabiles Tönen zu erzeugen. Ich will es nicht unterlassen, auch diesbezügliche Versuche zu wiederholen, und zwar mit Akkumulatoren, deren Leitungen durch Wechselstromfelder unbeeinflußt bleiben. Bei den bereits ausgeführten Versuchen mit Gleichspannung ohne Schwingungskreis wurden 120 Volt verwendet. Normalerweise liegen an der Kontaktstelle Metallelektrode–Kristall ungefähr 11 Volt.

Bevor ich die geplanten Versuche ausgeführt habe, will ich zur Lichteneckerschen Deutung nicht weiter Stellung nehmen und nur so viel feststellen, daß ich bis jetzt auf die Annahme einer für das Zustandekommen des Effektes notwendigen Gasschichte nicht verzichte.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 16. August 1927)

3. *Über ein Bellatidynamometer sehr hoher Empfindlichkeit;*

von Alfred Pfeiffer

1. Einleitung

Das von **Bellati**[1]) angegebene Prinzip zur Messung von Strömen ist sehr einfach: Ein länglicher, daher merklich nur in einer Richtung magnetisierbarer Körper aus weichem Eisen, etwa ein Drahtstück, befinde sich in dem magnetischen Felde einer Stromspule, mit seiner Längsachse unter 45° gegen die Feldrichtung verdreht. Wird die Spule von einem Strom durchflossen, so wirkt die der Längsachse des Eisenkörpers parallele Feldkomponente magnetisierend, die dazu senkrechte Komponente lediglich ablenkend auf das (drehbar aufgehängte) Eisen, und da bei einer Kommutation der Stromrichtung sowohl die Magnetisierung, als auch die ablenkende Kraft ihr Vorzeichen wechseln, ergibt sich, daß der Ausschlag des Bellatiinstruments unabhängig von der Stromrichtung ist: Sein natürliches Anwendungsgebiet ist die Messung von Wechselströmen.

Vom gewöhnlichen Nadelgalvanometer unterscheidet sich also das Bellatidynamometer durch die Verwendung weichen Eisens statt des magnetisch harten, und durch die Schrägstellung der „Nadel".

Gilthay[2]) hat im Jahre 1885 ein Instrument nach diesem Prinzip gebaut, daß trotz seiner technischen Mängel überraschende Ergebnisse lieferte: Die Empfindlichkeit erwies sich vergleichbar mit der des Telephons. Eine genauere Eichung hat **Gilthay** nicht vorgenommen. Der Eisenkörper bestand hier aus einem Bündel dünner Drähte. **Gilthay** gab auch schon die für kleine Ausschläge einfache Theorie des Instruments: Wenn

---

[1]) M. **Bellati**, Atti del R. Ist. Ven. 1. S. 563. 1883.

[2]) **Gilthay**, Wied. Ann. 25. S. 325. 1885.

i den Spulenstrom,

$H = c \cdot i$ das magnetische Feld im Innern der Stromspule (bei Wechselstrom das der effektiven Stromstärke entsprechende Feld),

$\varkappa$ die Suszeptibilität,

v das Eisenvolumen und

$D \cdot \alpha$ die Direktionskraft bedeutet, die auf den Eisenkörper bei einer Drehung aus der Ruhelage um den Winkel α einwirkt, so wird das Moment des Weicheisenmagneten durch $M = v \cdot \varkappa \cdot H \cdot \cos 45^0$ gegeben, und also folgt für die Größe des Ausschlags, wenn man den Ausdruck $\cos(45^0 + \alpha) \sin(45^0 + \alpha)$ durch den einfacheren $\cos 45^0 \cdot \sin 45^0 = 1/_2$ ersetzt:

$$\alpha = \frac{H \cdot M}{2 \cdot D} = \frac{v \cdot \varkappa \cdot H^2}{2 \cdot D} = \frac{v \cdot \varkappa}{2 \cdot D} c^2 \cdot i^2 . \tag{1}$$

Hier kann c, die „Spulenkonstante", auch durch den Ausdruck[1] $c = c' \cdot \sqrt{W}$ in ihrer Abhängigkeit vom Spulenwiderstand W dargestellt werden. Führt man noch Trägheitsmoment K und („halbe") Schwingungsdauer T des Eisenkörpers ein, so wird

$$\alpha = \frac{T^2 \cdot \varkappa \cdot v}{2 \cdot \pi^2 \cdot K} \cdot c^2 \cdot i^2 . \tag{2}$$

Die Ausschläge wachsen also im Gültigkeitsbereich dieser Formel, d. h. solange sie noch klein sind, mit dem Quadrat der Stromstärke. Die Auflösung von (2) nach i ergibt:

$$i = \frac{\pi}{T \cdot c} \sqrt{\frac{2 \cdot K}{v \cdot \varkappa} \cdot \alpha} . \tag{3}$$

Setzt man hier $\alpha = 1 : 2000$, so erhält man für i die „Empfindlichkeit" als denjenigen Strom, der bei Spiegelablesung auf der 1 m entfernten Skala den Ausschlag von 1 mm hervorruft.[2]

Die Empfindlichkeit hängt demnach im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Nadelgalvanometer, linear von der Schwingungsdauer ab, ein Umstand, der hier mehr als dort für die Verwendung kurzer Schwingungsdauern spricht. Es ist zu bemerken, daß der Ausschlag für einen gegebenen Strom wieder quadratisch mit der Schwingungsdauer wächst, wie Formel (2) zeigt.

---

[1] Vgl. z. B. Jaeger, Elektrische Meßtechnik, Leipzig 1922, S. 198.

[2] Hier ist der Unterschied zwischen Winkel und Tangente vernachlässigt.

Das **Gilthay**sche Instrument wurde von **G. Stern**[1]) in Verbindung mit einem Mikrophon zu Schallstärkemessungen verwandt; **Donle**[2]) benutzte es nach einer von ihm erdachten Methode zur Messung von Dielektrizitätskonstanten. In einem nahe an der Straße gelegenen Beobachtungsraum traten hier zum ersten Male erhebliche Störungen magnetischer Art auf, die **Donle** durch die Kombination von vier ineinandergestellten Zylinderpanzern aus weichem Eisen zu bekämpfen versuchte. Der Erfolg erreichte allerdings nicht ganz die Erwartung. Das **Gilthay**sche Instrument wies noch eine ganze Anzahl technischer Mängel von geringerer prinzipieller Bedeutung auf, die nicht nur **Donle**, sondern auch **Behn-Eschenbach**[3]), der sich eingehend mit dem Instrument beschäftigte, Anlaß zur Kritik gaben. **Behn-Eschenbach** erweiterte auch die von **Gilthay** herrührende Formel (1) bzw. (2) in ihrer Gültigkeit für größere Ausschläge durch Zufügung von Korrektionsgliedern, die in höherer Potenz von der Stromstärke abhängen. Indessen wird von dieser erweiterten Formel in der vorliegenden Arbeit kein Gebrauch gemacht, es erscheint einfacher, die Empfindlichkeit aus kleinen Ausschlägen nach Formel (2) zu berechnen, und für größere Ausschläge die Eichung durch graphische Interpolation zu ergänzen.

Gegenüber der **Gilthay**schen Form hat später **M. Wien**[4]) das Bellatidynamometer wesentlich verbessert, indem er die inzwischen im Bau von hochempfindlichen Galvanometern gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse verwertete. Zur Aufhängung des beweglichen Systems verwandte er statt des **Gilthay**schen Kokons den nachwirkungsfreien Quarzfaden; der Durchmesser des zur Ablesung dienenden Spiegels wurde auf 3 mm ermäßigt, das Drahtbündel durch ein kreisförmiges Eisenblättchen von ebenfalls 3 mm Durchmesser und nur 0,1 mm Dicke ersetzt. Die Drehachse des beweglichen Systems fiel dabei mit einem Durchmesser des Eisenblättchens zusammen.

---

1) **G. Stern**, Wied. Ann. 42. S. 622. 1891.
2) **W. Donle**, Wied. Ann. 40. S. 307. 1890.
3) **Behn-Eschenbach**, Inaug.-Diss. Zürich, Beibl. 14. S. 61. 1890.
4) **M. Wien**, Ann. d. Phys. 4. S. 445. 1901.

Das Wiensche Instrument erreichte bei einer (halben) Schwingungsdauer von 5 Sek. und einem Spulenwiderstand von 800 Ω die Empfindlichkeit von $1,16 \cdot 10^{-6}$ Amp. — diese Stromstärke lieferte also einen Ausschlag von 1 Skalenteil bei einer Skalenentfernung von 1000 Skalenteilen.

Das Instrument bewährte sich bei Wechselstromfrequenzen über 3000 Perioden in der Sekunde als Nullinstrument in einer Brückenschaltung. Von weiteren Anwendungen des Wienschen Instruments ist mir nichts bekannt.

Wien bemerkt ausdrücklich, daß sein Instrument von magnetischen Störungen in keiner Weise zu leiden hatte. Es war möglich, das Erdfeld im Verein mit den Feldern äußerer Stabmagnete als Richtkraft zu benutzen.

Demgegenüber ergaben schon die ersten Versuche im hiesigen Institut die Existenz magnetischer Störungen in der Größenordnung von mehreren Zentimetern bei einer Skalenentfernung von 1 m bereits bei relativ unempfindlichen Modellen des Bellatidynamometers, so daß das Arbeiten mit dem Instrument ohne weitere Maßnahmen geradezu unmöglich gemacht war. Jedenfalls erwuchs hieraus zunächst die Aufgabe der Beseitigung dieser Störungen, — erst nach ihrer Lösung konnte als weiteres Ziel eine Erhöhung der Empfindlichkeit ins Auge gefaßt werden.

2. Permanenter Magnetismus und äußere Felder; Gleichstromausschläge

Als Grundlage der dahingehenden Untersuchungen möge zuerst etwas näher auf die Theorie der magnetischen Vorgänge im Eisen des Bellatidynamometers eingegangen werden.

Die Empfindlichkeit des Dynamometers in seinen besseren Ausführungen hat zur Folge, daß sein Eisen ausschließlich innerhalb der Zone der bekanntlich für genügend kleine Feldstärken sehr angenähert konstanten Anfangspermeabilität beansprucht wird, die zudem einen Spezialfall der von R. Gans[1]) eingeführten, von der Vorgeschichte des Eisens unabhängigen, sogenannten „reversibeln“ Permeabilität darstellt.

---

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. **27**. S. 1. 1908; **29**. S. 301. 1909; **33**. S. 1065. 1910; **61**. S. 379. 1920; **64**. S. 621. 1921.

Auf diesen Umstand sowie auf dem Verschwinden der Hystereseerscheinungen[1]) im Gebiet der reversibeln bzw. der konstanten Anfangspermeabilität beruht die besondere Überlegenheit des Bellatiinstrumentes über die sonst gebräuchlichen Weicheisenstrommesser.

Nach der Definition von R. Gans heißt bekanntlich „reversible Permeabilität" der Quotient

$$\mu = \frac{\Delta \mathfrak{B}}{\Delta \mathfrak{H}}$$

der (kleinen) Änderungen von Induktion und Feldstärke, die erhalten werden, wenn man (möglichst mehrmals hintereinander) die Feldstärke zwischen den Werten $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{H}' = \mathfrak{H} + \Delta \mathfrak{H}$ wechseln läßt: dabei soll $\Delta \mathfrak{H}$ vom umgekehrten Vorzeichen sein wie $\mathfrak{H}$; $\mathfrak{H}'$ also eine absolut kleinere Feldstärke bedeuten wie $\mathfrak{H}$. μ kann hiernach als ein sogenannter „einseitiger" Differentialquotient aufgefaßt werden.

Es gilt der Erfahrungssatz, daß für genügend kleine Feldänderungen die reversible Permeabilität unabhängig ist:

1. von der Größe der Änderungen,
2. von der Vorgeschichte des Eisens,
3. von der Feldstärke.

Sie ist vielmehr eine reine Funktion des Magnetisierungszustandes, die zudem in der Nähe der Magnetisierung Null für den vorliegenden Zweck als konstant angesehen werden darf. Hierbei ist die Magnetisierung $\mathfrak{M}$ wie gewöhnlich durch die Gleichung $\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi \mathfrak{M}$ definiert. Für $\mathfrak{M} = 0$ geht die reversible Permeabilität in die auf die gewöhnliche Weise definierte Anfangspermeabilität über. Ferner kann man durch die Gleichung

$$\varkappa = \frac{\mu - 1}{4\pi}$$

eine „reversible Suszeptibilität" von ähnlichen allgemeinen Eigenschaften wie μ einführen. Man erhält dann insbesondere für die Stärke der Magnetisierung in der vorher beschriebenen Nachbarschaft des Eisenzustandes ($\mathfrak{H}$; $\mathfrak{B} = \mathfrak{H} 4\pi \mathfrak{M}$) den Wert $\mathfrak{M} + \Delta \mathfrak{M} = \mathfrak{M} + \varkappa \Delta \mathfrak{H}$ wo $\Delta \mathfrak{M}$ die $\Delta \mathfrak{H}$ entsprechende Änderung der Magnetisierung ist. Hier wie im folgenden sollen die Buchstaben μ und $\varkappa$ ausschließlich die Bedeutung der „reversibeln“ bzw. „Anfangs“größen haben.

---

[1]) Vgl. z. B. E. Spuhrmann, Hysteresefreie magnetische Vorgänge, Ztschr. f. Phys. 39. S. 332. 1926.

Für das Bellatidynamometer folgt nun zunächst, daß die Wechselstromausschläge des Instruments vom Vorhandensein eines nicht zu starken permanenten Magnetismus im Eisen des Instruments, sowie auch von schwachen Fremdfeldern (Erdfeld) nach Maßgabe von Formel (1) nur insoweit beeinflußt werden, als durch die äußeren Felder eine Änderung der Richtkraft bewirkt wird.

Es soll der allgemeine Fall betrachtet werden, daß im Eisen bei stromloser Spule der Magnetisierungszustand M_f herrsche, der zum Teil „permanent“, d. h. durch die Vorgeschichte des Eisens bedingt, zum Teil durch ein herrschendes äußeres Kraftfeld induziert sei. H_f sei die zur Längsachse des Eisenkörpers senkrechte Horizontalkomponente dieses Fremdfeldes. Das Instrument werde in jedem Fall so orientiert, daß die Längsachse des Eisenkörpers bei Stromlosigkeit der Spulen die gegen die Spulenachse um 45° verdrehte Ruhelage einnimmt. Die Ausschläge mögen stets innerhalb der Gültigkeitsgrenzen der Formeln (1) bis (3) bleiben.

Bezeichnet man nun die vom Wechselstrom abhängigen Größen mit dem Index w, insbesondere die ablenkende Komponente des Wechselfeldes mit H_w, so geht nach R. Gans[1]) der in Formel (1) für die Ausschlaggröße maßgebende Faktor über in:

$$M \cdot H = (M_w + M_f) \cdot (H_w + H_f) = M_w H_w + M_w H_f + M_f H_w + M_f H_f .$$

Hier liefert der letzte Summand außer der Nullpunktsverschiebung nur einen Beitrag zur Richtkraft, die beiden mittleren verschwinden im Zeitintegral über eine Wechselstromperiode, und nur der erste bestimmt den Ausschlag unabhängig vom Vorhandensein der Fremdgrößen.

Ein anderes Ergebnis liefert die Rechnung für Gleichstrom, der mit dem Index g gekennzeichnet werden möge. Die vorhin vorgenommene Zerlegung lautet jetzt:

$$M \cdot H = (M_g + M_f) \cdot (H_g + H_f) = M_g H_g + M_g H_f + M_f H_g + M_f H_f .$$

Hier bedeutet der letzte Summand wieder nur eine Nullpunktsverschiebung, sowie eine Richtkraftänderung. Der erste Summand hat die Größe $v \cdot \varkappa \cdot H_g^2$[1]) und würde denselben Ausschlag liefern, wie ein Wechselstrom gleicher Effektivstärke, wenn nicht jetzt die beiden mittleren Glieder im allgemeinen von Null verschieden wären. Da sie indessen beide bei Kommutation der Stromrichtung ihr Vorzeichen wechseln, so ergibt sich folgende Regel: Der Gleichstromausschlag des Bellatidynamometers ist im allgemeinen vom Wechselstromausschlag verschieden, und von der Stromrichtung abhängig. Die beiden sich entsprechenden Gleichstromausschläge können sogar, wie auch von Gilthay[2]) beobachtet, durch das Vorzeichen verschieden sein. Indessen stimmt bei nicht zu weit auseinanderfallenden Ausschlägen das arithmethische Mittel der Gleichstromausschläge mit dem Ausschlag für den Wechselstrom gleicher effektiver Stärke annähernd überein. Ferner gibt die halbe Differenz der Gleichstromausschläge ein Maß für die mittleren Glieder der vorher betrachteten Summe, und damit für die Stärke der Fremdgrößen im Instrument.

---

[1]) R. Gans, a. a. O.

Es möge noch das Verhalten des Dynamometers bei verschwindendem Fremdfeld ($H_f = 0$) und rein „permanentem" Magnetismus im stromlosen Instrument genauer diskutiert werden. Der vorher betrachtete Ausdruck reduziert sich dann auf: $M \cdot H = M_f \cdot H_g + M_g \cdot H_g$. Für die schwächsten Ströme ($|M_f| > |M_g|$) sind die den beiden Stromrichtungen entsprechenden Ausdrücke durch das Vorzeichen verschieden. Bei Anwachsen des Stromes wachsen zunächst beide Ausschläge weiter an. Während sich aber der in der Richtung dem Wechselstromausschlag entsprechende Ausschlag weiter vergrößert, nähert sich der entgegengesetzt gerichtete einem Maximum, er fängt dann bei wachsendem Strom an abzunehmen, und geht für eine wohl definierte Stromstärke durch Null. In diesem Punkte bewirkt das Ein- und Ausschalten des Gleichstroms keine sichtbare Veränderung am Instrument. Diese singuläre Stromstärke, für die genau $M_g = M_f$, ist gewöhnlich einigermaßen gut definiert, und reproduzierbar zu erhalten. Eine Remanenz

---

1) Da ablenkende und magnetisierende Komponente des Gleichstromfeldes hier einander gleich sind.

2) Gilthay a. a. O. Gilthay versuchte hierauf die Konstruktion eines neuen Galvanometers zu gründen, ohne jedoch an eine Beziehung zu den Wechselstromausschlägen zu denken.

von nicht zu großem Betrage kann demnach im allgemeinen auch durch wiederholte vorübergehende Reduzierung auf den Nullpunkt der Magnetisierung nicht wesentlich verringert werden. Ihre Beseitigung gelingt regelmäßig erst auf die übliche Weise mit Hilfe kontinuierlich abnehmenden Wechselstroms.

Die hierher gehörigen Versuche wurden an fast allen im Laufe der Arbeit aufgestellten Modellen des Bellatidynamometers ausgeführt, zunächst an einem Instrument des Gilthayschen Typs, das in einfachster Weise durch Abänderung eines alten astatischen Nadelgalvanometers hergestellt wurde.

Wechsel- und Gleichstrom wurde stets dem Instrument durch die nämliche Schaltung zugeführt. Der durch einen Widerstand von einigen Ohm fließende Strom von etwa 100 bis 150 M.-A. wurde durch das praktisch frequenzunabhängige Hitzdrahtamperemeter von Hartmann & Braun gemessen und die Spannung an den Enden des Widerstands über einen Stöpselrheostaten von 10000 Ω bzw. 100000 Ω Gesamtwiderstand dem Instrument zugeführt. Normalerweise wurde der Wechselstrom von etwa 250 per/Sek. einem kleinen Gleichstrom-Wechselstromumformer von 20 Volt Gleichspannung entnommen, den mir Hr. Prof. Wehnelt freundlichst aus seiner Privatsammlung zur Verfügung gestellt hatte. Die Schaltung wurde außerdem mit Wechselstrom von 50 per/Sek. geprüft. Die genaue Übereinstimmung der Ausschläge des Dynamometers bei 50 per/Sek. und 250 per/Sek. wurde als Garantie gegen etwaige Fehler infolge der Induktivitäten bzw. Kapazitäten der bifilar gewickelten Widerstände angesehen.

Um eine Anschauung von dem Grade der praktischen Übereinstimmung zwischen mittlerem Gleichstromausschlag und Wechselstromausschlag zu geben, sei nachfolgend eine Messung mitgeteilt. Sie fand statt an dem später noch zu beschreibenden wirbelstromfreien Bellatiinstrument mit dem Weicheisengehänge „D“. Die Schwingungsdauer betrug bei dem Versuch 11 Sek., der Skalenabstand 2,10 m. Es war nur sehr geringer oder gar kein permanenter Magnetismus vorhanden; der Magnetismus des Eisens im stromlosen Instrument war wesentlich von dem (durch einen Panzer geschwächten) Erdfeld induziert. Der Nullpunkt der Ausschläge lag auf Punkt 514,9 der in Millimeter geteilten Skala (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1

Null = 514,9

1×10^6 Amp.	$\sim A$ beob.	$\sim A$ ber.	A	A_m
18,7	91,9	(91,9)	a 66,1 b 129,0	97,5
17,7	155,9	153	a 118,8 b 201,4	160,1
20,0	201,7	195	a 159,7 b 254,8	207,2
25,0	328,0	305	a 267,9 b 385,0	326,4
30,0	477,5	439	a 413,0 b —	—

Die erste Spalte enthält fünf Stromwerte in Mikroampere, die zweite Spalte den Ausschlag des Instruments (Absolutwert), wenn ein Wechselstrom der in Spalte 1 bezeichneten Stärke durch das Instrument geschickt wurde. Die dritte Spalte gibt für die vier letzten Stromwerte, die unter Zugrundelegung eines quadratischen Gesetzes aus dem ersten Ausschlag berechneten Ausschläge. Dagegen zeigt die vierte Spalte die Ausschläge für Gleichstrom der beiden mit a und b bezeichneten Stromrichtungen, und die fünfte Spalte die Mittelwerte der sich entsprechenden Gleichstromausschläge. Der Ausschlag für 30 Mikroampere Gleichstrom der Richtung b führte über das Ende der Skala hinaus. Die hier gefundenen Abweichungen zwischen Wechselstrom- und mittlerem Gleichstromausschlag in der Größe von einigen Prozenten des Ausschlags waren noch normal. Größere Abweichungen wurden nur dann gefunden, wenn die Gleichstromausschläge gleicher Stromstärke und verschiedener Stromrichtung sehr weit auseinanderfielen.

3. Magnetische Störungen

Messungen, wie die hier mitgeteilten, konnten selbstverständlich erst ausgeführt werden, nachdem die zu Eingang erwähnten, äußerst heftigen magnetischen Störungen der Ruhelage des Instruments beseitigt waren. Diese Störungen nehmen naturgemäß mit der Empfindlichkeit stark zu.

Wahrscheinlich hat schon Gilthay an die Vermeidung störender Einflüsse gedacht, als er sein Eisendrahtbündel, „um es der Einwirkung des Erdmagnetismus zu entziehen“, mit der Längsachse senkrecht zum magnetischen Meridian orientierte. Auch in der vorliegenden Arbeit ist diese Orientierung der Nullage versuchsweise angewandt worden; es hat sich aber gezeigt, daß sich die Störungsausschläge gegenüber der meridionalen Lage des Eisenkörpers nicht merklich verringerten, wie auch theoretisch zu erwarten war.

Macht man die magnetische Nord-Südrichtung zur x-Achse eines horizontalen ebenen Koordinatensystems, so wird der zeitliche Mittelwert der Horizontalintensität des Erdmagnetismus durch einen in der Richtung mit der x-Achse zusammenfallenden Vektor vom absoluten Betrage $\bar{H}$ gegeben. Die Störung erfolge durch ein kleines Zusatzfeld, das nach Größe und Richtung durch den Vektor $d\mathfrak{H}$ dargestellt werden möge, und dessen Komponenten in den Koordinatenrichtungen die Größen dH_x und dH_y haben mögen. Nimmt man nun den für die Gilthaysche Anordnung günstigen Fall an, daß keinerlei permanenter Magnetismus im Dynamometereisen vorhanden ist, so ist das Eisen in dieser Lage bei Abwesenheit des Zusatzfeldes allerdings unmagnetisch. Die Störung ruft aber in ihm das magnetische Moment $M_1 = v \cdot \varkappa \cdot dH_y$ hervor — wo für $\varkappa$ bei den kleinen praktisch in Frage kommenden Störfeldern die Ganssche reversible Suszeptibilität und für v das Eisenvolumen zu setzen ist. Es resultiert daher ein störendes Drehmoment vom Betrage $D_1 = \varkappa \cdot v \cdot dH_y(\bar{H} + dH_x)$.

Im Gegensatz hierzu ist in der meridionalen Lage bereits ohne daß ein Störfeld wirkt, ein magnetisches Moment von der Größe $\bar{\varkappa} \cdot v \cdot \bar{H}$ vorhanden. Hier bedeutet $\bar{\varkappa}$ die normale Suszeptibilität. Dies Moment wird beim Auftreten des Zusatzfeldes zu $M_2 = \bar{\varkappa} \cdot v \cdot \bar{H} + \varkappa \cdot v \cdot dH_x$ und das Drehmoment erhält den Wert:

$$D_2 = dH_y(\bar{\varkappa} \cdot v \cdot \bar{H} + \varkappa \cdot v \cdot dH_x).$$

Vernachlässigt man nun den nicht sehr erheblichen Unterschied zwischen $\bar{\varkappa}$ und $\varkappa$ und verzichtet auf das kleine Glied $dH_x \cdot dH_y$, so erhält man in beiden betrachteten Fällen für das störende Drehmoment den nämlichen Wert:

$$D = \varkappa \cdot v \cdot \bar{H} \cdot dH_y.$$

Ein wesentlicher Vorteil der Querlage ist also nicht vorhanden.

Indessen führen diese Überlegungen zu einem anderen einfachen Mittel der Störungsbekämpfung. Hebt man nämlich das Erdfeld an der Stelle des Eisenkörpers durch ein entgegengesetzt gerichtetes vom Betrage des zeitlichen Mittelwertes $\bar{H}$ auf, was etwa durch einen Stabmagneten geschehen kann, so darf man jetzt ohne Beschränkung der Allgemeinheit die x-Achse des Koordinatensystems mit der Längsachse des Eisenkörpers zusammenfallen lassen, gleichgültig, in welcher Lage sich das Eisen zum magnetischen Meridian befindet; und die Störungsgrößen berechnen sich analog zum vorhergehenden zu $M_3 = \varkappa \cdot v \cdot d H_x$ und

$$D_3 = \varkappa \cdot v \cdot d H_x \cdot d H_y .$$

Der hier durch das Zusatzfeld $d \mathfrak{H}$ hervorgerufene Störungsausschlag ist also von der Störung in den beiden vorher betrachteten Fällen größenordnungsmäßig verschieden, wie das Zusatzfeld (Erdfeldschwankung) vom Erdfeld.

Übrigens ist bei meridionaler Lage ein ähnliches Ergebnis auch ohne dauernde Aufhebung des Erdfeldes zu erreichen, wenn man die Hysteresiserscheinung benutzt. Man führt das Eisenstück, dessen Anfangszustand im Erdfelde durch den Punkt P mit den Koordinaten $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{B}$ (vgl. Fig. 1) gegeben sei, auf dem durch Pfeile bezeichneten Wege zum Punkte P', der gänzlicher Entmagnetisierung im anfänglichen Felde entspricht. Dieser Vorgang besteht wesentlich in einer vorübergehenden Änderung der Feldstärke bis zu einem relativ großen Betrage $\mathfrak{H}'$ von umgekehrtem Vorzeichen wie $\mathfrak{H}$ und kann z. B. durch einfaches Nähern und Wiederentfernen eines starken Stabmagneten verwirklicht werden. Die notwendige Minimalentfernung des Magneten vom Instrument muß durch mehrere Versuche ausprobiert werden.

Unter der Voraussetzung, daß das Eisen nach Beendigung der Prozedur gerade im Felde $\bar{H}$ unmagnetisch sei, führt die schon vorher angestellte Überlegung zu denselben Störungsgrößen wie im letzten Fall:

$$M_4 = \varkappa \cdot v \cdot d H_x \quad \text{und} \quad D_4 = \varkappa \cdot v \cdot d H_x \cdot d H_y .$$

Die Wirksamkeit der beiden Methoden der „innern“ und „äußern“ Astasierung ist also dieselbe. Dies wurde auch praktisch bestätigt. Es gelang mit ihrer Hilfe, die ursprünglichen Erdfeld- bzw. Straßenbahnstörungen auf ein Zehntel ihres Betrages und weniger herabzudrücken. Ein Beispiel für die äußere Astasierung wird am Schluß dieses Abschnitts mitgeteilt. Um die erreichte Astasierung festzustellen, wurde zweckmäßig ein besonderer Stabmagnet in die „erste Hauptlage“ zum Eisenkörper des Dynamometers gebracht, so daß also seine Längsachse senkrecht zur Längsachse des Weicheisens lag, und dann kommutiert. Der Magnet darf weder vor noch nach dem Kommutieren einen Störungsausschlag bewirken, sobald die Astasierung verwirklicht ist.

Indessen ist ein auch bei den empfindlichsten Instrumenten ausreichender Störungsschutz erst mit Hilfe der schon mehrfach erwähnten Methode der Weicheisenpanzerung möglich. Man übersieht nach dem vorangegangenen ohne weiteres, daß ein Panzer, der das Erdfeld in seinem Innern auf den n-ten Teil schwächt, die von den Schwankungen des Feldes herrührenden Störungen auf den n^2-ten Teil ihres Wertes herabsetzen muß, und zwar einerlei, ob die Störungen bereits durch Astasierung herabgesetzt sind oder nicht. Jeder der vorher abgeleiteten Ausdrücke für das störende Drehmoment besteht ja wesentlich aus dem Produkt zweier Feldstärken, von denen jede einzelne durch den Panzer auf den n-ten Teil reduziert wird. Falls die Störungen bereits durch Astasierung vermindert sind, multipliziert sich einfach der Reduktionsfaktor der Astasierung mit dem Reduktionsfaktor des Panzers.

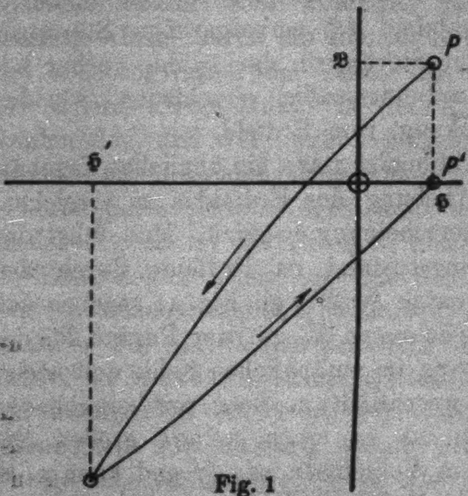


Fig. 1

Es ist aber selbstverständlich, daß die besprochene „quadratische“ Panzerwirkung nur bei Abwesenheit von permanentem Magnetismus eintritt. Beim Vorhandensein von permanentem Magnetismus im Eisen des Instruments sind nicht nur die Störungen bereits ohne Panzerung besonders groß, sondern sie werden auch — genau wie Nadelgalvanometerstörungen — durch den Panzer nur im linearen Verhältnis der Feldschwächung herabgesetzt. — Einige Zahlen mögen die besondere Wirksamkeit des Panzers beim Bellatiinstrument belegen. Sie sind an dem schon bei Gelegenheit der Gleichstrommessung erwähnten Dynamometer gewonnen. Das Instrument hatte im ungeschwächten Erdfelde eine Schwingungsdauer von 7 Sek., das Dämpfungsverhältnis der Schwingungen war 9,1:1. Trotz der relativ geringen Empfindlichkeit betrugen hier die von magnetischen Störungen herrührenden Nullpunktsschwankungen mehrere Zentimeter auf der 2,10 m entfernten Skala. Ich gebe die von 5 zu 5 Sek. abgelesenen Nullpunktswerte innerhalb einer Minute in Skalenteilen (mm).

587 575 579 590 594 597
604 611 605 600 592 586.

Die Bewegung der Nullage bestand in einem Hin- und Herpendeln. Die Umkehrpunkte dieses Pendelns innerhalb einer der nächsten Minuten waren:

609 581 587 580 601 576
582 576 592 574 582.

Der Mittelwert der in diesen zwei Minuten aufgenommenen Nullzahlen ist 590. Man sieht indessen, daß eine Strommessung unter diesen Umständen kaum durchzuführen wäre. Es wurden nun nacheinander zwei künstliche Störungen durch einen Stabmagneten erteilt, der das eine Mal mit dem Nordpol, das andere Mal mit dem Südpol voran dem Instrument in der Richtung der Stromspulenachse bis auf 1 m genähert wurde. Die Bewegung der Fernrohrmarke wurde bei beiden Lagen des Magneten ähnlich wie vorher im Nullpunkt aufgenommen, und durch Mittelung der durch den Magneten hervorgerufene Störungsausschlag zu ± 452 Skalenteilen bestimmt.

Nunmehr wurden die beiden Halbkugelpanzerschalen eines Du Bois-Rubensschen Panzergalvanometers auf das Instrument aufgebracht, und Nullpunkt sowie Magnetstörung neu bestimmt. Der Nullpunkt wanderte infolge des Nachlassens der magnetischen Direktionskraft des Erdfeldes nach Punkt 396,3 der Skala mit gleichzeitiger Vergrößerung der Schwingungsdauer von 7 Sek. auf 11 Sek. Von erd-magnetischen Störungen der Nullage war jetzt nichts mehr zu bemerken.

Die durch den Stabmagneten in der vorigen Lage hervorgebrachten Störungsausschläge führten zu den Punkten 394,3 bzw. 398,3 der Skala. Sie betrugen also genau ± 2,0 Skalenteile. Dies stellt, unter Berücksichtigung der veränderten Direktionskraft (Schwingungsdauer) eine Reduktion auf den 558. Teil der ursprünglichen Störung dar.

Zum Vergleich wurde anschließend ein analoger Störungsversuch mit einem der Rubensschen Magnetgehänge ausgeführt. Das Magnetsystem wurde dabei, um überhaupt eine Ablesung zu ermöglichen, an einem besonders starken Quarzfaden aufgehängt, der ihm eine Schwingungsdauer von 0,7 Sek. erteilte. Es wurde nun wieder mit dem Stabmagneten zuerst ohne Panzer, dann mit Panzer eine gewisse Störung erteilt, und das Verhältnis der Störungsbeträge — also der Reduktionsfaktor des Panzers für das Du Bois-Rubenssche Galvanometersystem — zu nur 24,3 bestimmt.[1]) Die Wurzel aus 558, dem Reduktionsfaktor desselben Panzers für das Belattisystem, ist 23,6. Hiernach darf wohl die errechnete „quadratische" Wirkung des Panzers auf das Bellatidynamometer als praktisch erwiesen angesehen werden.

Der allgemeine Erfolg entsprach dem vorstehend berichteten. Im allgemeinen genügte ein Teil, stets aber reichten zwei Teile der Du Bois-Rubensschen Panzerung[2]) aus, um auch die empfindlichsten in dieser Arbeit aufgestellten Modelle des Bellatidynamometers, bei denen zum Teil im ungeschwächten Erdfelde von einer Nullage überhaupt nicht mehr geredet werden konnte, vollständig frei von Störungen magnetischer Art zu machen.

Es möge hier noch zum Vergleich das Resultat einer äußeren Astasierung folgen, die an dem nämlichen Instrument wie der beschriebene Panzerversuch ausgeführt wurde. Die Aufhebung des Erdfelds geschah hier durch zwei aufeinandergelegte Stabmagnete, deren Nordpole in nördlicher Richtung etwa 45 cm vom Dynamometer entfernt waren. Um die richtige Lage der Astasierungsmagneten zu bestimmen, wurde in Richtung der Spulenachse des Dynamometers ein dritter Magnet dem Instrument bis etwa auf 1 m genähert, und dann kommutiert. Der von diesem hervorgerufene Störungsausschlag darf sich durch die Kommutation nicht ändern, sobald die Astasierung erreicht ist. Man ersieht das aus dem vorher berechneten Ausdruck für das störende Drehmoment bei äußerer Astasierung $D_4 = \varkappa \cdot v \cdot d H_x \cdot d H_y$, dessen Wert sich bei einem Vorzeichenwechsel beider Komponenten des Störfeldes nicht ändert. Die Schwingungsdauer des beweglichen Systems wuchs durch die Astasierung ähnlich wie durch die Panzerung auf 11 Sek. Die fortwährenden Schwankungen der Nullage schrumpften auf 2—3 Skalenteile zusammen, so daß eine Ablesung auf etwa 1 Skalenteil möglich wurde.

---

[1]) H. Du Bois und H. Rubens bestimmten den Reduktionsfaktor bei kleinsten Störungen zu 16,6. Wegen des Anwachsens der Permeabilität des Panzereisens muß der Faktor bei einer größeren Störung, wie der hier gegebenen, größer ausfallen. Vgl. die Arbeit von H. Du Bois und H. Rubens, Ann. d. Phys. 2. S. 89/90. 1900.

[2]) Die Panzerung hat drei Teile: von innen nach außen folgen sich Spulenpanzer, Kugelpanzer und Zylinderpanzer.

Die äußere Astasierung hat eine gewisse Bedeutung für das Instrument hauptsächlich in Kombination mit schwächeren Panzern, die für sich allein nicht ausreichen, um alle Störungen zu beseitigen. So wurde an einem Schwesterinstrument des zu den mitgeteilten Versuchen benutzten, das die Verwendung der DuBois-Rubensschen Panzer wegen seiner äußeren Maße nicht gestattete, ein einfacher, in der Werkstatt des hiesigen Instituts hergestellter Panzer mit Vorteil gebraucht. Er besteht aus einer Eisendrahtwicklung auf einem Messingzylinder. Der innere Durchmesser des Zylinders (lichte Weite) beträgt 15,5 cm, der äußere Durchmesser 19,5 cm, die Höhe 15,5 cm; die Dicke der Drahtlage ist also etwa 2 cm. Der Panzer besitzt in halber Höhe eine Öffnung mit nach außen trompetenartig erweitertem Ansatzstück aus Eisenblech, um die Spiegelablesung zu ermöglichen. In Verbindung mit einem äußeren Stabmagneten reichte er vollständig aus, um das Instrument bei einer (nach der Astasierung gemessenen) Schwingungsdauer von 7 Sek. bis auf einige Zehntel Millimeter störungsfrei zu machen.

Es möge noch die Beschreibung des ersten störungsfreien Instruments folgen, das aus den Versuchen hervorging. Da hier kein besonderer Wert auf der Empfindlichkeit lag, wurde das bewegliche System ziemlich schwer ausgeführt. Es besteht aus einem 8 cm langen, 0,7 mm dicken Aluminiumdraht als

Träger, an dessen unterem Ende sich der Halter für einen Spiegel von 8 mm Durchmesser, sowie eine kleine Dämpfungsscheibe aus Aluminium befinden. Das obere Drahtende ist flach geklopft und von jeder Seite mit drei rechteckigen Permalloy[1])-Blechstückchen besetzt, die (in einer Ebene) mit etwa 0,5 mm Abstand übereinander sitzen. Das Blech lag in Streifen von 2 mm Breite und 0,1 mm Dicke vor. Die Blättchen wurden auf eine Länge von 6 mm abgeschnitten. Als Gehäuse wurde das Gehäuse eines Du Bois-Rubensschen Galvanometers mit Kugelpanzer verwandt; auch die gepanzerten Spulen des Galvanometers wurden zweckmäßig übernommen. Das Instrument gab bei einer Schwingungsdauer von 5,6 Sek. und einem Spulenwiderstand von 200 Ω auf der 1 m entfernten Skala einen Ausschlag von 1 mm für einen Strom von $3{,}98 \cdot 10^{-8}$ Amp. Es diente Hrn. Hoefer im hiesigen Institut über ein Jahr lang zur Messung von Polarisationsspannungen, worüber noch an anderer Stelle berichtet werden wird, und hat sich während dieses Zeitraums gut bewährt. Von magnetischen Störungen war nichts mehr zu bemerken. Zur Vermeidung der mechanischen Störungen, die durch die Erschütterungen des Gebäudes verursacht sind, erwies es sich als notwendig, eine Aufhängung nach Julius, wie sie für empfindliche Instrumente allgemein üblich ist, zu gebrauchen. Ferner zeigte sich die Unentbehrlichkeit des im Du Bois-Rubensschen Galvanometer bereits vorgesehenen Schutzes gegen elektrostatische Störungen, die, wenn auch nicht in erheblichem Maße, zunächst auftraten, und erst verschwanden, als die Stanniolbelegung der im Instrument einander nahe gegenüberstehenden Spulenfronten unter sich leitend verbunden worden war.

4. Erhöhung der Empfindlichkeit

Den eigentlichen Anlaß zu der vorliegenden Arbeit hatte der Gedanke von Hrn. Prof. Nernst gegeben, die Empfindlichkeit des Bellatidynamometers durch Vergrößerung der Suszeptibililät, und zwar der Anfangssuszeptibilität des Dynamometereisens zu erhöhen. Es bietet sich hier als geeignetes Material vor allem das zu 78 Proz. aus Nickel bestehende Permalloy[1]) dar, dessen Anfangssuszeptibilität durch geeignete thermische Behandlung auf Werte von 500—600 und höher gesteigert werden kann — gegenüber einem normalen Wert von 10—20 bei weichem Eisen.

---

[1]) Arnold u. Elmen, Permalloy, an allay of remarkable magnetic properties. Electrician 96. S. 669 u. 672. 1923.

Dem steht aber eine große Schwierigkeit in der gewöhnlich mit „Entmagnetisierung" bezeichneten Erscheinung gegenüber. Bekanntlich wirkt in jedem Magneten der freie Magnetismus der Pole schwächend auf das Feld im Innern des Magneten zurück; dieser Einfluß läßt sich bei Eisenkörpern von der Form eines Rotationsellipsoids streng berechnen, und liefert für das Feld im Innern des Körpers den Wert $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}' - N\mathfrak{M}$, wo $\mathfrak{H}'$ diejenige Feldstärke bedeutet, die bei Abwesenheit des Eisens an seinem Orte etwa als Wirkung einer stromdurchflossenen Spule herrschen würde. $\mathfrak{M}$ ist die Magnetisierung des Eisens, und N der sogenannte Entmagnetisierungsfaktor, der allein von der geometrischen Form des Eisens abhängt, und als Funktion des Achsenverhältnisses des Rotationsellipsoids berechnet werden kann. Er wird um so kleiner, je langgestreckter das Ellipsoid ist.¹)

Handelt es sich um weiches Eisen von der Suszeptibilität $\varkappa$, so wird

$$\mathfrak{M} = \frac{1}{\frac{1}{\varkappa} + N} \cdot \mathfrak{H}.^{2)}$$

Die Entmagnetisierung äußert sich so, als ob an die Stelle der wahren Suszeptibilität $\varkappa$ eine scheinbare

$$\varkappa' = \frac{1}{\frac{1}{\varkappa} + N}$$

getreten wäre, die nun wesentlich durch die Form des Eisenkörpers mitbedingt ist. Man sieht, daß sie für ein gegebenes Achsenverhältnis des Ellipsoids stets unter dem Werte $1/N$ bleiben muß, dem sie sich mit unendlich wachsender wahrer Suszeptibilität unbegrenzt nähert.

Schon Wien hat errechnet, daß infolge des außerordentlich großen Entmagnetisierungsfaktors seines Eisenblättchens

---

1) Vgl. z. B. E. Gumlich, Leitfaden der magnetischen Messungen. Braunschweig 1918. S. 8.

2) Zunächst ist $\mathfrak{M} = \varkappa \cdot \mathfrak{H} = \varkappa(\mathfrak{H}' - N\mathfrak{M})$. Durch Auflösung dieser Gleichung nach $\mathfrak{M}$ folgt der oben angegebene Wert.

durch Verbesserung des Eisenmaterials nur eine ganz unwesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit seines Instruments eintreten würde. Es arbeitete mit einer scheinbaren Suszeptibilität von 2,33 bereits sehr nahe an der geometrisch gegebenen oberen Grenze für $\varkappa'$.

Es war klar, daß mit der Verbesserung des Materials eine Verminderung des Entmagnetisierungsfaktors Hand in Hand gehen mußte, um überhaupt eine nennenswerte Heraufsetzung der Empfindlichkeit zu erzielen.

Als Mittel hierzu bot sich zunächst, nach dem Vorbild der Du Bois-Rubensschen und Paschenschen Galvanometer die Auflösung des Eisenkörpers in eine möglichst große Anzahl voneinander getrennter und möglichst dünner Teile. Über die möglichen Verwirklichungen dieses Gedankens fand eine ganze Reihe von Versuchen statt. Die zu untersuchenden Bellatisysteme wurden in einer zu diesem Zweck einlagig gewickelten geräumigen Spule aufgehängt, deren Feld an der Stelle des beweglichen Eisensystems mit genügender Genauigkeit aus dem Spulenstrom zu berechnen war.[1] Die Ablenkung des Systems wurde mit Spiegel und Skala gemessen, und daraus nach Formel (1) die scheinbare Suszeptibilität errechnet. Die in die Formel eingehende Direktionskraft wurde durch Schwingungsversuche aus Schwingungsdauer und Trägheitsmoment des beweglichen Teiles bestimmt. Wenn dessen geometrische Form eine Berechnung des Trägheitsmoments nicht gestattete, erfolgte eine besondere Bestimmung nach der Methode des Zusatzträgheitsmoments.[2] Es möge hier nur das Resultat wiedergegeben werden. Es bestand in einem System „A“ von 40 Permalloydrähtchen, von denen jedes 3 mm lang und 0,1 mm dick war. Je 20 waren auf einer Seite eines am Ende plattgeklopften Aluminiumdrahtes mit Schellack aufgeklebt, so daß die Höhe des ganzen Systems 8 mm nicht überstieg. Das Ausziehen des dünnen Permalloydrahtes hatte die Firma Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. besorgt. Am unteren Ende des Aluminiumdrahtes befand sich der Spiegel,

---

[1] Vgl. Kohlrauschs Lehrbuch der praktischen Physik. 13. Aufl. S. 428. 1921.

[2] Vgl. z. B. Kohlrauschs Lehrbuch der prakt. Phys. 13. Aufl. S. 108. 1921.

Spulen des Rubensschen Panzergalvanometers und im Schutze des Kugelpanzers eine Empfindlichkeit von $5{,}89 \cdot 10^{-6}$ Amp. bei einer Schwingungsdauer von 5 Sek. und einem Spulenwiderstand von 10,5 Ω. Dies bedeutet gegenüber der Wienschen Konstruktion, als der bisher empfindlichsten, eine Steigerung der Ausschläge für einen gegebenen Strom auf etwa das Dreifache, wenn man die Reduktion auf gleichem Spulenwiderstand vornimmt. Gemäß Formel (3) sinkt dabei der einem bestimmten Ausschlag entsprechende Strom auf den 3. Teil. Die Empfindlichkeit war von der Entfernung der beiden Halbspulen voneinander stark abhängig, wie bei der Ausdehnung des Systems zu erwarten war. Das Optimum trat von 3,5 mm Durchmesser. Das System lieferte zwischen den bei einer gewissen Entfernung der Spulen ein, die nicht die kleinste mögliche war. Offenbar entfernen sich infolge der großen Höhe des Systems bei der kleinsten ohne Anstoß möglichen Spulenentfernung bereits die obersten und untersten Systemdrähte aus der Zone der größten magnetischen Feldstärke.

Die Feldempfindlichkeit des Systems, d. h. die Größe desjenigen magnetischen Feldes, das das System aus der Ruhelage um einen Winkel von 1 : 2000 im Bogenmaß ablenkt, entsprechend einem Spiegelausschlag von 1 mm auf der 1 m entfernten Skala, wurde zu $2{,}36 \cdot 10^{-3}$ Gauss bestimmt. Dies bedeutet eine noch stark merkliche gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Systemdrähte. Wegen der überaus hohen Anfangspermeabilität des Materials mußte der obere Grenzwert $1/N$ für die scheinbare Suszeptibilität nahezu erreicht sein. Der Entmagnetisierungsfaktor des einzelnen Drahtes, dessen „Dimensionsverhältnis“ hier 30 : 1 zu setzen ist, bestimmt sich nach den Versuchen von Riborg Mann[1]) in naher Übereinstimmung mit dem für das Rotationsellipsoid errechneten Wert zu 0,0460. Der zu erwartende Wert für die scheinbare Suszeptibilität

$$\varkappa' = \frac{1}{\frac{1}{\varkappa} + N}$$

ist also für $\varkappa = 500$ rund 21. Setzt man diesen Wert in

---

[1]) Charles Riborg Mann, Über Entmagnetisierungsfaktoren kreiszylindrischer Stäbe. Inaug.-Diss. Berlin 1895.

Formel (2) ein, berechnet Volumen sowie Trägheitsmoment der Eisendrähtchen und setzt das Trägheitsmoment des Aluminiumträgers und des Spiegels auf zwei Drittel des Eisenträgheitsmomentes an, was den wirklichen Verhältnissen nahekommen dürfte, so ergibt sich für $\mathfrak{H} = 2{,}36 \cdot 10^{-3}$ Gauss ein Ausschlag $\alpha = 2{,}95 : 2000$, also rund das Dreifache des praktisch erhaltenen Ausschlags. Dies bedeutet, daß die scheinbare Suszeptibilität des Drahtsystems nur etwa ein Drittel des für den Einzeldraht geltenden Wertes besitzt.

Da ein Weiterauseinanderrücken der sich gegenseitig beeinflussenden Teile nicht mehr in Frage kommen konnte, folgte daraus, daß eine Verbesserung für $\varkappa'$ nur noch durch eine Verminderung der Drahtzahl, d. h. durch eine Erleichterung des beweglichen Systems zu erreichen war. Die damit verbundene Verminderung des Eisenvolumens bleibt ja, wie Formel (2) zeigt, ohne Einfluß auf die Empfindlichkeit, da (konstanten Anteil des Eisens am Gesamtträgheitsmoment des schwingenden Systems vorausgesetzt) K sich im selben Verhältnis verkleinert wie v.

Die Erleichterung wurde verwirklicht an einem Bellatisystem „B", das wesentlich aus nur noch einem Drähtchen von 0,1 mm Dicke und 3 mm Länge bestand. Es war mit Schellack am oberen Ende eines weniger als 0,1 mm starken Glasröhrchens aufgeklebt, dessen unteres Ende den etwa rechteckigen kleinen Spiegel von 1 mm Breite und 1 mm Höhe trug. Der Spiegel wurde aus den Splittern eines zerbrochenen größeren entnommen. Das Trägheitsmoment des Spiegels ist erheblich kleiner als das des Permalloydrähtchens. Das als Träger dienende Glasröhrchen wurde durch Ausziehen aus einem dickeren gewonnen, und aus einer Anzahl gleichartiger als das am ehesten gerade ausgesucht. Es gelang nicht, gleichdünne Metalldrähte ebenso frei von Krümmungen herzustellen. Neben der besonderen Elastizität und Leichtigkeit des Glases sprach noch dieser Umstand besonders für die getroffene Wahl des Materials.

Die Ausführung des Systems erfolgte an einem Quarzfaden von etwa 2 μ Durchmesser. Die zwischen den Spulen des Du Bois-Rubensschen Galvanometers erreichte Empfindlichkeit betrug bei einer Schwingungsdauer von 3,8 Sek. und einem Spulenwiderstand von 10,5 Ω 5,60·10^{-6} Amp. Das bedeutet gegenüber dem aus 40 gleichartigen Drähtchen zusammengesetzten System „A“ eine nochmalige Vergrößerung der Ausschläge auf etwa das 3,8fache, wenn man die Reduktion auf gleiche Schwingungsdauer vornimmt.[1]) Dieser Gewinn übertrifft noch die theoretische Erwartung und erklärt sich zum Teil daraus, daß hier der Anteil des sehr kleinen Spiegels am Gesamtträgheitsmoment fast ganz verschwindet, zum anderen Teil daraus, daß wegen der geringen Höhe des Systems hier die beiden Halbspulen einander so weit genähert werden konnten, wie es ohne Anstoß des Systems möglich war. Die freien Schwingungen des Systems waren im Verhältnis 23:1 gedämpft, ein Umstand, der jede besondere Dämpfungsvorrichtung vollständig überflüssig machte, und für die Ablesung äußerst bequem war.[1])

Es ist noch ein Wort über die Ablesung in so kleinen Spiegeln wie dem hier gebrauchten zu sagen, die mit den gebräuchlichen Mitteln vor allem wegen des Mangels an Helligkeit im Fernrohrbilde Schwierigkeiten bereitet. Ich habe daher einer Anregung von Hrn. Dr. Michel folgend, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte, einen etwas abweichenden Strahlengang verwandt, der im Gegensatz zur Fernrohrablesung sich mehr einer mikroskopischen mit besonders großen Brennweiten des Okulars wie des Objektivs nähert, und der neben einer sehr reichlichen Helligkeit die nach der Abbeschen Theorie errechnete Grenze des Auflösungsvermögens auch wirklich zu erreichen gestattet, was nach den hier vorliegenden Erfahrungen mit kleinsten Spiegeln auf die gewöhnliche Weise durchaus nicht immer der Fall war. Über diese Form der Ablesung wird Hr. Dr. Michel noch gesondert berichten.

Was die Frage der Störungen bei einem so empfindlichen System anbelangt, so war zunächst von solchen magnetischer Art im doppelten Du Bois-Rubensschen Panzer (Spulenpanzer und äußerer Kugelpanzer) nichts zu bemerken.

---

[1]) Durch diese Dämpfung wird die Schwingungsdauer im Verhältnis 1:1,41 heraufgesetzt. Daher ist bei Empfindlichkeitsumrechnungen in den Formeln (1) bis (3), welche mit der ungedämpften Schwingungsdauer rechnen, hier nicht die wahre Schwingungsdauer 3,8 Sek., sondern die reduzierte 2,69 Sek. einzuführen.

Dagegen erforderte die Beseitigung der störenden mechanischen Einwirkungen besondere Sorgfalt. Eine Aufhängung nach Julius ist unerläßlich, ebenso ein solider Schutz der Aufhängung vor Luftzug, nach dessen Aufstellung es indessen bald gelang, die Unruhe des Nullpunktes auf Beträge von einigen Zehntel Millimetern bei 1 m Skalenentfernung herunter zu drücken.

Ein weiterer, weniger störender Umstand ist die Erscheinung der langsamen Nullpunktswanderung, die aber auch bei schwereren Systemen in etwa demselben Grade auftritt, und wahrscheinlich ihre Ursache in Temperatureinflüssen hat, wie sie in besonderem Grade z. B. mit der manuellen Berührung des Instruments beim Aufstellen und Justieren verbunden sind. Das beschriebene System „B“ zeigte unmittelbar nach der ersten Aufstellung eine Wanderung des Nullpunkts über die ganze Skala von 300 Skalenteilen hinweg, und wieder zurück, innerhalb einiger Stunden. Es dauerte etwa eine Woche, bis sich die langsame Bewegung des Nullpunkts auf einen Bereich von etwa 10 Skalenteilen zusammengezogen hatte, so daß eine Beeinträchtigung der Ausschlagsablesung nicht mehr stattfand.

Ein weiterer Faktor für die Empfindlichkeit wurde noch auf andere Weise erhalten.

Es ist bei Nadelgalvanometern wie bei allen Instrumenten, welche bei schwacher Richtkraft permanente Magnete enthalten, nicht möglich, zur Steigerung der Spulenwirksamkeit eine Weicheisenfüllung der Spulen anzuwenden. Dies ist nicht mehr der Fall, wenn das Instrument, wie das Bellatidynamometer, überhaupt nur weiches Eisen enthält. Schon Gilthay hat in dieser Richtung Versuche angestellt, die aber nur ein negatives Ergebnis hatten.[1])

Abweichend von der Gilthayschen Anordnung wurde hier folgender Weg eingeschlagen: Der Spulenkern aus magnetisch weichem Material erhielt die Form eines geschlitzten Ringes mit einem „Maul“ von 2,5 mm Weite. Der äußere Durchmesser des Ringes war 2,3 cm; er war aus einem Eisendraht von 3,5 mm Stärke gebogen worden. Die Wicklung des stromführenden Drahtes erfolgte gleichmäßig über die ganze Länge des Ringes bis zum Schlitz. Der Widerstand der Wicklung war 1,98 Ω.

---

1) Gilthay, a. a. O.

In der Öffnung wurde ein kleines Bellatisystem aufgehängt mit der Längsachse der zu magnetisierenden Teile unter 45° gegen die hier quer von Schlitzfläche zu Schlitzfläche gehende Feldrichtung verdreht. Das bewegliche System wurde dem Anspruch auf möglichst geringe Dimensionen des Schlitzes entsprechend besonders angefertigt, und soll hier mit „C“ bezeichnet werden. Es bestand wesentlich aus 4 Drähtchen aus Permalloy, 0,1 mm dick und nur 1 mm lang, die in Abständen von etwa 0,7 mm übereinander mit Schellack auf einen gläsernen Träger der schon erwähnten Art aufgeklebt wurden, je 2 auf einer Seite des Trägers. Als Spiegel diente wieder ein Splitter von 1 mm × 1 mm Größe. Bei der Eichung besaß das System nur die sehr kurze Schwingungsdauer von 0,6 Sek. Dementsprechend ergab sich eine Empfindlichkeit von $2{,}45 \cdot 10^{-5}$ Amp. bei einem Widerstand der Ringspule von 1,98 Ω. Auf gleichen Spulenwiderstand und gleiche Schwingungsdauer umgerechnet, bedeutet dies jedoch gegen System „B“ im Felde der DuBois-Rubensschen Spulen eine Vergrößerung der Ausschläge auf mehr als das 5fache, gegenüber dem Wienschen Instrument ein Anwachsen auf ungefähr das 63fache. Der Strom der zu einem gegebenen Ausschlag benötigt wird, ist hier also rund auf den 8. Teil gesunken.[1]

Die Feldempfindlichkeit des in der Ringspule gebrauchten Bellatisystems „C“ ist ein wenig geringer als die des Systems „B“. Die Verbesserung gegenüber diesem, das wegen seiner Maße nur zwischen den Spulen des DuBois-Rubensschen Galvanometers[2] gebraucht werden konnte, ist also als eine reine Wirkung des Eisens in der Ringspule aufzufassen.

Die allgemeinen Erfahrungen mit den beiden kleinen Bellatisystemen „B“ und „C“ entsprachen sich im übrigen. Auch „C“ verlangte sorgfältigen Schutz vor Erschütterungen und Luftzug. Die Methode der Spiegelablesung war die gleiche.

Ehe das Bellatisystem im Schlitz des Ringes seine normale Ruhelage einnimmt, ist eine besonders gründliche Entmagnetisierung durch kontinuierlich abnehmenden Wechselstrom erforderlich. Solange noch ein merklicher Rest von permanentem Magnetismus im Ringe oder auch im beweglichen Teil enthalten ist, ziehen sich beide an und die 45°-Stellung des Systems ist überhaupt nicht zu erhalten.

---

[1] Vgl. die Tab. 2 am Schluß dieses Abschnitts.

[2] Die Spulen des Rubensschen Galvanometers sind nach Maxwells Vorschlag gewickelt. Vgl. Du Bois und Rubens, a. a. O. S. 87. sowie Maxwell „Die Elektrizität“ § 719.

Der Wechselstrom wurde zum Zwecke der Entmagnetisierung durch einen kleinen Röhrengenerator erzeugt. Das Bellatidynamometer war in Serie mit einer Induktionsspule geschaltet, die mit der Primärkreisspule des Generators induktiv gekoppelt werden konnte. Zur Entmagnetisierung wurde die angekoppelte Spule der induzierenden stark genähert, und dann bis zur Entkoppelung von ihr entfernt. Der Vorgang wurde, wenn nötig, mehrmals wiederholt.

Es möge noch eine vergleichende Übersicht der erreichten Empfindlichkeiten Platz finden (vgl. Tab. 2). Die erste Zahlenkolonne enthält untereinander für das Wiensche Instrument, für die aus vorliegender Arbeit hervorgegangenen Bellatisysteme „A“ und „B“ — beide zwischen den Spulen des Du Bois-Rubensschen Panzergalvanometers — und für das Bellatisystem „C“ (dieses im Schlitz der Ringspule) denjenigen Wechselstrom, der auf der 1 m entfernten Skala einen Ausschlag von 1 mm hervorruft, wenn man die Umrechnung auf 1 Ω Spulenwiderstand und 5 Sek. (halbe) Schwingungsdauer vornimmt. Die zweite Zahlenkolonne enthält die unter denselben Bedingungen von den genannten Bellatisystemen für $1 \cdot 10^{-4}$ Amp. Wechselstrom gelieferten Ausschläge.

Tabelle 2

$w = 1\ \Omega$; $a = 1000$ Skt.; $T = 5$ Sek.

	i	A
Instrument von M. Wien	$3{,}28 \cdot 10^{-5}$	9,3
„A“	$1{,}91 \cdot 10^{-5}$	27,5
„B“	$9{,}75 \cdot 10^{-6}$	104,5
„C“	$4{,}14 \cdot 10^{-6}$	585

5. Ein wirbelstromfreies Instrument

Die Wienschen Erfahrungen legten es nahe, das Instrument bei höheren Frequenzen nachzuprüfen. Inzwischen ist das Verhalten des Eisens in Wechselfeldern hoher Frequenz, und speziell das Verhalten der reversibeln Permeabilität Gegenstand genauer Untersuchungen[1]) gewesen und es kann wohl als erwiesen gelten, daß unterhalb der Eigenfrequenzen des Eisens keine Abweichungen vom normalen Verhalten in Feldern niederer Frequenz zu befürchten sind.

Fehler sind hier nur als Folge von Wirbelströmen und zwar weniger innerhalb der sehr dünnen Eisendrähtchen selbst, als vielmehr in irgendwelchen spulennahen Metallteilen des Instruments zu erwarten. In der Tat zeigte sich bei Gelegenheit der Polarisationsspannungsmessungen mit dem in der ersten Hälfte der vorliegenden Arbeit beschriebenen ersten störungsfreien Instrument ein beträchtliches Nachlassen der Empfindlichkeit bereits bei einigen tausend Perioden in der Sekunde. Die Empfindlichkeitsverminderung wurde geringer, nachdem die unmittelbar an den Spulenwindungen anliegende Panzerung entfernt und der Kugelpanzer durch den weiter von den stromführenden Teilen entfernten Zylinderpanzer ersetzt worden war.

Es wurde daher jetzt ein besonderes wirbelstromfreies Gehäuse ganz aus Hartgummi gebaut, das größere Metallteile nur am Fuß, sowie am Torsionskopf besitzt.

Da es konstruktive Schwierigkeiten bereitet, umfangreiche Spulen, wie sie durch die **Maxwell**sche Wicklungsart erhalten werden[2]), genügend entfernt von den unter allen Umständen unentbehrlichen Metallmassen zu halten — das ist außer den Anschlußklemmen vor allem der Panzer — und ferner im Hinblick auf die bei Verkleinerung der Spulen eintretende starke Verminderung der bei höheren Frequenzen nachteiligen Selbstinduktion[3]) wurde von der **Maxwell**schen Wicklungsart Abstand genommen, und eine Spulenwicklung aus Draht konstanter Dicke mit möglichst geringem Gesamtumfange gewählt.

Hierin liegt der Verzicht auf einen gewissen Teil der gewonnenen Empfindlichkeit, der aber durch den besonderen Verwendungszweck des Instruments gerechtfertigt erscheint.

---

[1]) **Fritz Erhardt**, Die reversible magnetische Permeabilität bei hohen Frequenzen, Ann. d. Phys. 54. S. 41. 1917.

[2]) Das annähernd nach **Maxwell** gewickelte Spulenpaar des **Du Bois-Rubens**schen Galvanometers hat die Form zweier Halbkugeln von 6 cm Durchmesser.

[3]) Vgl. z. B. die eingehende Arbeit von **Rosa** und **Grover**, Bull. Bur. Stand. 8. S. 186 u. 187. 1912.

In den Maßen des Gehäuses wurde besondere Rücksicht auf die Verwendbarkeit der im hiesigen Institut vorhandenen Du Bois-Rubensschen Panzer genommen. Als bewegliches System konnte das schon beschriebene System „C" verwendet werden.

Die Eichung erfolgte zunächst wie üblich, in der vorhandenen Schaltung mit Strom von 250 per/Sek. Davon getrennt wurde die Prüfung der Anhängigkeit der Empfindlichkeit von der Frequenz des zu messenden Stromes vorgenommen. Fig. 2 ist eine Skizze der dazu benötigten Schaltung. *S* stellt eine Induktionsspule dar, die mit der Primärkreisspule des schon erwähnten kleinen Röhrengenerators gekoppelt werden kann. *B* ist das Bellatidynamometer zwischen den großen Widerständen W_1 und W_2. Es waren dies zwei induktionsfreie Widerstände der Firma Loewe G. m. b. H., Berlin-Friedenau, mit einem Sollwert von je 5 Megohm, wie sie bei Arbeiten mit Hochfrequenz häufig Verwendung finden. *E* ist ein Doppelfadenelektrometer (Wulffsches Elektrometer) ohne Hilfsspannung, das von der Frequenz unabhängig die Effektivspannung an den Ausgängen der Induktionsspule bzw. den Enden der großen Widerstände mißt. Bei denjenigen Frequenzen, bei denen eine genauere Messung von Interesse war, verschwindet der von der Selbstinduktion des Bellatiinstruments (etwa 0,1 Henry) herrührende Anteil am Scheinwiderstand des aus dem Instrument und den Widerständen bestehenden Stromzweiges. Die effektive Spannung ist also lediglich durch die Größe der Widerstände und die Stärke des Stroms unabhängig von der Frequenz durch das Ohmsche Gesetz bestimmt.

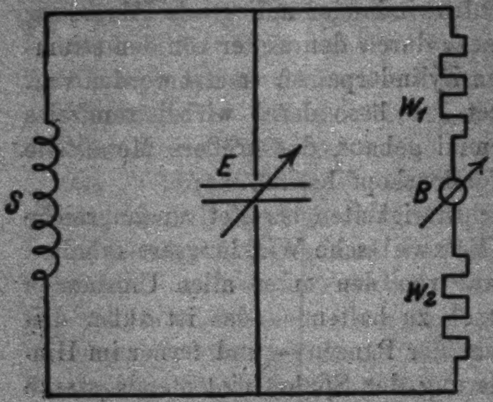


Fig. 2

Die Messung fand nun so statt, daß bei allen Frequenzen der Elektrometerausschlag durch Variation der Spulenkoppelung auf einen konstanten Wert gebracht, und der dazu gehörige Ausschlag des Bellatidynamometers in seiner Abhängigkeit von der Frequenz beobachtet wurde. Um die Ausschläge des Elektrometers sowohl wie die des Dynamometers bei nicht übermäßig großen Belastungswiderständen in ablesbare Größenordnung zu bringen, geschah die Eichung zweckmäßig bei einer nicht zu großen Schwingungsdauer. Sie betrug 1,5 Sek. und ermöglichte in Verbindung mit dem Dämpfungsverhältnis der Schwingungen von etwa 9 : 1 eine rasche und bequeme Messung, die übrigens auch wegen der zuweilen stark schwankenden Leistung des Röhrengenerators erwünscht war.

Das Ergebnis läßt sich wie folgt zusammenfassen: Bei 2000 Ω Widerstand der in Serie geschalteten Spulen und der genannten Schwingungsdauer von 1,5 Sek. blieb die (dem Ausschlag $\alpha = 1:2000$ entsprechende) Empfindlichkeit von $1{,}25 \cdot 10^{-6}$ Amp. von einigen hundert Perioden in der Sekunde bis zu einer Frequenz von 12000 Schwingungen in der Sekunde, also ungefähr bis an die Hörgrenze, die gleiche.[1])

Bei Überschreitung dieser Frequenz machte sich bereits die Eigenschaft des Dynamometers geltend, infolge der Selbstinduktion und der Eigenkapazität seiner Spulen einen besonderen Schwingungskreis zu bilden. Als Folge der Anregung dieses Kreises begannen die Ausschläge mit der Frequenz stark zu wachsen. Sie erreichten in der Umgebung von etwa 100000 per/Sek. den mehr als 20fachen Betrag des normalen Ausschlags, um dann mit wachsender Frequenz wieder abzunehmen. Bei der höchsten angewandten Frequenz von etwa 700000 per/Sek. war die Resonnanzerscheinung noch nicht ganz abgeklungen. Sie macht also für Messungen im Frequenzgebiet über 12000 per/Sek. eine jedesmalige Eichung für die anzuwendende Frequenz notwendig.

Die Nacheichung wird weniger wichtig bei der Verwendung als Nullinstrument, für die sich das Dynamometer, wie auch M. Wien[2]) bemerkt, wegen des raschen Anwachsens der Ausschläge zu beiden Seiten der Nullstelle besonders geeignet.

---

[1]) Bekanntlich nimmt die Empfindlichkeit der z. T. hochempfindlichen Vibrationsgalvanometer mit wachsender Frequenz stets rasch bis auf Null ab.

[2]) M. Wien, a. a. O.

Es ist zu beachten, daß die erhaltene Konstanz unterhalb der Hörgrenze sich auf die Stromempfindlichkeit bezieht. Die Spannungsempfindlichkeit des Instruments muß selbstverständlich wegen der Erhöhung des Scheinwiderstandes infolge der Selbstinduktion der Spulen von vornherein mit wachsender Frequenz abnehmen. M. Wien[1]) hat diese Herabsetzung der Spannungsempfindlichkeit mit Erfolg dadurch verhindert, daß er die Wirkung der Selbstinduktion auf den Scheinwiderstand des Instruments bei der Gebrauchsfrequenz durch eine vorgeschaltete Kapazität aufhob.

Eine Kompensationsmethode, welche die Wirkung der Selbstinduktion in einem größeren Frequenzbereich aufzuheben gestattet, wurde von Rosa[2]) entwickelt.

Die allgemeinen Erfahrungen mit dem Instrument stimmten mit den vorher schon an den leichten Systemen „B“ und „C“ gewonnenen überein. Insbesondere zeigte sich wieder die Unentbehrlichkeit eines Schutzes gegen elektrostatische Störungen, die als Folge von Oberflächenladungen im Innern des Hartgummigehäuses eine besondere Gefahr bildeten. Der Schutz wurde durch Auskleiden des Gehäuseinnern, sowie der Spulenfronten mit etwa 0,01 mm starker Aluminiumfolie bei leitender Verbindung dieser Belegung mit dem Torsionskopf gewonnen. Darüber hinaus empfiehlt sich noch die Erdung eines Pols der Stromleitung, eventuell unter Zwischenschaltung eines großen Widerstandes.

Für praktische Bedürfnisse wird es häufig von Nutzen sein, ein Instrument zu besitzen, das bei mittlerer Empfindlichkeit in möglichst geringem Grade von mechanischen Erschütterungen beeinflußt wird, so daß die Anwendung der immer etwas unbequemen Juliusschen Aufhängung und ihres Schutzes entbehrlich wird. Diese Rücksicht führte zu der Herstellung eines besonderen, einigermaßen schweren Systems „D“. Der Weicheisenkörper besaß hier die äußeren Maße 1,0 × 0,15 × 0,1 cm und wurde zur Vermeidung der Wirbelstromgefahr aus 18 Eisenblechblättchen von 0,05 mm Stärke mit Schellack zusammengeklebt. Durch eine Bohrung in der Mitte führt ein

---

1) M. Wien, a. a. O.

2) Rosa, Bull. Bur. Stand. 3. S. 43ff. 1907.

0,7 mm starker und 8 cm langer Messingdraht als Träger. Der Eisenkörper befindet sich, den Maßen des zu seiner Aufnahme bestimmten wirbelstromfreien Gehäuses und des Panzers entsprechend, 1 cm vom oberen Ende des Trägers entfernt. Am unteren Ende trägt der Draht als Dämpfungsvorrichtung eine etwa 0,02 mm starke Glimmerscheibe von 1,5 cm Höhe und 1,3 cm Breite, die zwischen zwei etwa gleich großen gehäusefesten Aluminiumplatten spielt. Der Abstand der Aluminiumplatten ist variabel. Diese Vorrichtung ist nach dem Vorbild des Rubensschen Panzergalvanometers ausgeführt und liefert eine in weiten Grenzen beliebig einzustellende Luftdämpfung. Unmittelbar über der Dämpfungsscheibe befindet sich der Ablesungsspiegel von 8 mm Durchmesser.

Bei einer Schwingungsdauer von 5 Sek. bis 7 Sek. gestattete die Aufstellung des Instruments auf einem Wandbrett noch die Ablesung der 2—3 m entfernten Skala mit genügender Genauigkeit. Die im ersten Teil der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Störungsversuche, sowie die in Tab. 1 wiedergegebene Gleichstrommessung sind mit diesem Instrument ausgeführt — allerdings mit der größeren Schwingungsdauer von 11 Sek. und auf der Juliusschen Aufhängung. Bei einer Skalenentfernung von 2,10 m und einem Spulenwiderstand von 2000 Ω entsprach so einem Ausschlag von 1 Skalenteil ein Strom von $1{,}45 \cdot 10^{-6}$ Amp. (vgl. Tab. 1).

6. Ein hochempfindliches Wattmeter

Aus den Versuchen über die Verminderung der scheinbaren Suszeptibilität ging noch eine abweichende Konstruktion hervor, die zwar als Strommesser nicht ganz die Erwartungen erfüllte, dagegen in der Schaltung als Wattmeter wohl das empfindlichste der bisher nach dem Dynamometerprinzip gebauten Instrumente darstellt.

Das bewegliche System bestand hier im wesentlichen aus einem vertikal aufgehängten, 0,2 mm dicken, 4 cm langen Eisendraht, dessen Enden um etwa 2,5 mm nach entgegengesetzten Richtungen aus der Längsachse herausgebogen waren, so daß der Draht die Form eines sehr langgestreckten S mit geradlinigem, vertikalem Mittelstück erhielt. Dieses Mittelstück hängt frei in einer 2,5 cm langen Magnetisierungsspule. Die umgebogenen Enden befinden sich im Feld je eines kleinen Galvanometerspulenpaars, das unmittelbar über bzw. unter der Magnetisierungsspule sitzt. Die Achse jedes Spulenpaars steht senkrecht sowohl auf der Achse der Magnetisierungsspule wie auch auf der Ebene der S-förmigen Drahtkurve. Der Draht stellt einen kleinen, elektromagnetisch erregten Stabmagneten dar, dessen Pole[1]) infolge der Krümmung der Enden nach entgegengesetzten Richtungen seitlich aus der Längsachse des Drahtes, die zugleich die Drehachse darstellt, verschoben sind. Die Wirkung des magnetischen Feldes in den Spulenpaaren auf die Pole besteht also in einem Drehmoment, dessen Betrag bei konstanter Permeabilität proportional dem Produkt aus magnetisierender und ablenkender Feldstärke sein muß. Das Vorzeichen dieses Drehmomentes ändert sich nicht, wenn sowohl magnetisierendes wie ablenkendes Feld sich umkehren.

Die Spulen wurden, dem Versuchszweck entsprechend, sämtlich mit niedrigem Widerstande ausgeführt. Die Magnetisierungsspule erhielt 1,7 Ω, die beiden Spulenpaare besaßen 3,4 Ω bzw. 3,44 Ω bei Hintereinanderschaltung der Halbspulen je eines Paares. Die Spulenpaare wurden einander parallel und als Ganzes mit der Magnetisierungsspule in Serie geschaltet. Das Instrument stellt so einen Strommesser vom Gesamtwiderstande 3,41 Ω dar. Durch diese Schaltung wird bei den gegebenen Spulenwiderständen die für die Strommessung optimale Gleichverteilung des Widerstandes auf Magnetisierungs- und Ablenkungsspulen (annähernd) hergestellt. Diese Widerstandsverteilung ist so lange die günstigste, als das Eisen nicht über die konstante Anfangspermeabilität hinaus beansprucht wird. Das Instrument lieferte so bei einer Schwingungsdauer von 0,33 Sek. für einen Wechselstrom von $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ Amp. den Ausschlag von 1 mm auf der 1 m entfernten Skala. Zur Ablesung diente ein Spiegel von 3 mm

---

[1]) Soweit von Polen bei der „Streuung“ an den Drahtenden geredet werden kann.

Durchmesser. Diese Empfindlichkeit[1]) bleibt noch etwas hinter der des M. Wienschen Instruments zurück.

Schaltet man nun das Instrument als Wattmeter, etwa mit der Magnetisierungsspule parallel zu einem Leistungsverbraucher und mit den (wie vorher unter sich geschalteten) Rollenpaaren in Serie zu denselben, so wird der nämliche Ausschlag erfolgen, wenn die nämlichen Ströme durch die Spulen des Instruments fließen wie vorher. Die dem Ausschlag von 1 mm auf der 1 m entfernten Skala entsprechende Wechselstromleistung ergibt sich also aus der diesem Ausschlag in der strommessenden Schaltung entsprechenden Stromstärke $i = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ Amp. und dem Widerstande $R_1 = 1{,}7\ \Omega$ der (spannungführenden) Magnetisierungsspule unter Vernachlässigung der Selbstinduktion zu $i^2 \cdot R_1 = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ Watt.[2]) Der Gesamtwiderstand R_2 der Spulenpaare ist in dieser Schaltung 1,71 Ω. Das Verhältnis $p = \frac{R_1}{R_2}$ hat hier nahezu den Wert als 1. Würde man p etwa durch Vergrößerung des Widerstandes[3]) der spannungsmessenden Spule auf den größeren Betrag p' bringen, so würde die Wattempfindlichkeit des Instruments im Verhältnis $\sqrt{p'} : \sqrt{p}$ herabgesetzt werden. Diese Beziehung, die übrigens, wie sich leicht zeigen läßt, auch für das gewöhnliche Webersche Dynamometer gilt, läßt sich im vorliegenden Fall etwa wie folgt ableiten:

Zwischen dem Ausschlag α des Eisendynamometers, dem Felde H_1 der Magnetisierungsspule, und dem Felde H_2 der Spulenpaare besteht (bei konstanter Permeabilität des Eisens) eine Beziehung von der Form $c \cdot \alpha = H_1 \cdot H_2$. Hier kann H_1 sowohl wie H_2 nach dem bisher schon mehrfach gebrauchten Satze über die Abhängigkeit des Spulenfeldes vom Spulenwiderstand durch einen Ausdruck

$$H_1 = c_1 \cdot \sqrt{R_1} \cdot i_1 \quad \text{bzw.} \quad H_2 = c_2 \sqrt{R_2} \cdot i_2$$

---

[1]) Auf 5 Sek. Schwingungsdauer und 1 Ω Gesamtwiderstand umgerechnet, beträgt sie nur $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ Amp. gegen $3{,}28 \cdot 10^{-6}$ Amp. des Wienschen Instruments.

[2]) Vgl. z. B. W. Jaeger, Elektrische Meßtechnik. Leipzig 1922. S. 241.

[3]) Unter Beibehaltung von Wicklungsraum und Wicklungsart.

wiedergegeben werden, wo i_1 und i_2 die in den Spulen fließenden Ströme sind. Also folgt:

$$c \cdot \alpha = c_1 \cdot c_2 \sqrt{R_1 \cdot R_2}\, i_1 \cdot i_2$$

oder

$$\frac{C}{\sqrt{R_1 \cdot R_2}} \cdot \alpha = i_1 \cdot i_2$$

und nach Multiplikation mit R_1 auf beiden Seiten der Gleichung

$$\alpha \cdot C \sqrt{\frac{R_1}{R_2}} = i_2 \cdot i_1 \cdot R_1 = i_2 \cdot V_1 .$$

Hier bedeutet $i_2 \cdot V_1$ (wieder unter Vernachlässigung der Selbstinduktion) die vom Wattmeter zu messende Leistung.

Die Gleichung enthält die angegebene Beziehung zwischen Widerstandsverhältnis und Wattempfindlichkeit. — Das Dynamometer von Palm[1]), wohl das empfindlichste seiner Art, besaß in der Schaltung als Strommesser bei einem Gesamtwiderstand von 20 Ω und einer „aperiodischen Einstellungsdauer“ von etwa 3 Sek. die Empfindlichkeit $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ Amp.[2])

Die Wattempfindlichkeit berechnet sich danach bei einem angegebenen Widerstand der spannungsmessenden Spule von 2 Ω und der strommessenden Spule von 18 Ω zu $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ Watt. Sie ist also trotz des längeren Schwingungsdauer und des kleineren Verhältnisses $\frac{R_1}{R_2} = \frac{1}{9}$ kleiner als die des hier angegebenen Eisendynamometers. Setzt man die ungedämpfte Schwingungsdauer des Palmschen Instruments auf etwa 1,5 Sek. an[3]) und berechnet die Empfindlichkeit des Eisendynamometers für diese Schwingungsdauer, und für das von Palm benutzte Widerstandsverhältnis $R_1 : R_2 = 1 : 9$, so resultiert eine Empfindlichkeit von etwa $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ Watt, die der des Palmschen Instruments also um reichlich zwei Zehnerpotenzen überlegen ist. — Das Instrument dürfte sich zum Gebrauche als Wattmeter noch besonders wegen der in der Bauart begründeten sehr geringen gegenseitigen Induktion zwischen spannungs- und strommessenden Spulen empfehlen.

---

[1]) Palm, Ztschr. f. Instr. 1913. S. 368.

[2]) 400 mm Ausschlag auf der 1 m entfernten Skala entsprachen $3 \cdot 10^{-7}$ Amp. bei ungefähr quadratischer Abhängigkeit des Ausschlags von der Stromstärke.

[3]) Dies würde im aperiodischen Grenzzustand der Erreichung des Ausschlags auf etwa 1 Proz. des Ausschlagsbetrags in der angegebenen Zeit von 3 Sek. entsprechen.

Eine nähere Beschäftigung mit dem Instrument unterblieb indessen als vom eigentlichen Ziel der Arbeit abführend.

Die in vorliegender Arbeit mitgeteilten Untersuchungen fanden in der Zeit von Ostern 1925 bis Weihnachten 1926 im Physikalischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin statt.

Sie wurden auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. Nernst unternommen, dem ich auch an dieser Stelle für das rege Interesse und die Förderung, die er meiner Arbeit stets zuteil werden ließ, meinen ergebenen Dank ausspreche.

Ich danke auch den Herren Dr. Steinhaus und Dr. Kussmann von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg für ihr Entgegenkommen bei der thermischen Behandlung der von mir benutzten magnetischen Materialien, sowie für die Überlassung solcher Materialien.

Ebenso danke ich Hrn. Dr. Ehlers von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft für die Überlassung von Materialproben und Literatur, ferner der Firma Kuhbier & Sohn, Dahlerbrück i. W., für die Überlassung von Eisenmaterial.

Zusammenfassung

1. Es wird ein Überblick über die Arbeiten gegeben, die sich bisher mit dem Bellatidynamometer befaßt haben. Die für kleine Ausschläge einfache Theorie wird im Anschluß an Gilthay entwickelt.

2. Die R. Ganssche Theorie der reversibeln Permeabilität wird auf das Bellatidynamometer angewandt. Das Verhalten des Instruments bei Anwesenheit von permanentem Magnetismus im beweglichen Eisenkörper, bei Einwirkung von äußeren Magnetfeldern, sowie das Verhalten gegenüber Gleichstrom wird theoretisch und an einem Messungsbeispiel geklärt.

3. Auf Grund eines einfachen theoretischen Ansatzes zur Erfassung der magnetischen Störungen des Bellatidynamometers werden zwei Methoden der Störungsverminderung durch Astasierung entwickelt. Die „quadratische“ Wirkung der Weicheisenpanzerung auf die magnetischen Störungen wird abgeleitet

und ebenso wie die Wirksamkeit der Astasierung durch ein Beispiel belegt. Ein erstes störungsfreies Instrument wird beschrieben.

4. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit des Bellatidynamometers wird erzielt:

a) Durch Erhöhung der Eisensuszeptibilität, sowie Verminderung der Entmagnetisierungserscheinungen, d. h. durch Erhöhung der „scheinbaren“ Suszeptibilität des beweglichen Eisenkörpers.

Ergebnis: Ein Bellatisystem „A“, dessen Ausschläge gegenüber denen des bisher empfindlichsten Bellatiinstruments von M. Wien etwa verdreifacht sind.

b) Durch Erhöhung der scheinbaren Suszeptibilität unter gleichzeitiger Erleichterung des schwingenden Systems.

Ergebnis: Ein Bellatisystem „B“ mit gegenüber dem Wienschen Instrument verelffachten Ausschlägen.

c) Durch Kombination eines hochempfindlichen Bellatisystems mit einer eisengefüllten Ringspule.

Ergebnis: Eine Steigerung der Ausschläge gegenüber denen des M. Wienschen Instruments auf das Dreiundsechzigfache.

5. Ein wirbelstromfreies Bellatidynamometer wird beschrieben, und sein Verhalten bei höheren Frequenzen geprüft.

6. Ein hochempfindliches Wattmeter wird beschrieben.

(Eingegangen 18. Juli 1927)

---

4. *Die Dielektrizitätskonstanten sehr verdünnter Elektrolytlösungen;*

von Alexander Deubner

(Freiburger Dissertation)

(Hierzu Tafel XII)

A. Die bisherigen Messungen

1. Obwohl es nun schon über ein Vierteljahrhundert her ist, daß die ersten Arbeiten über das Problem der Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Wassers bei Auflösen von Salzen in Angriff genommen wurden, und obwohl namentlich die letzten Jahre eine Menge eingehender Untersuchungen über diese Frage gebracht haben, kann diese immer noch nicht als endgültig geklärt gelten. Zwei zusammenfassende Berichte, einer von Walden und Werner(1), einer von Blüh(2), geben einen Überblick über dies ganze Gebiet, so daß sich ein solcher hier erübrigt. Es soll nur als Gesamtergebnis dieser Rückschau gesagt werden, daß man bis vor kurzem nicht einmal mit Bestimmtheit sagen konnte, ob die Auflösung des Salzes in Wasser eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der DK. bewirkt, denn beides war, auch in verdünnten Lösungen, beobachtet worden. Immerhin weisen die letzten Arbeiten darauf hin, daß eine Erhöhung der DK. bei großer Verdünnung wohl nicht in Frage kommt.

Seit dem Erscheinen dieser Berichte sind nun noch zwei weitere Arbeiten erschienen, die, so sorgfältig beide ausgeführt erscheinen, in ihren Resultaten unvereinbar sind. Hellmann und Zahn(3) finden mit einer neuen Dekrementmethode in Kochsalzlösungen nur ganz schwache Erniedrigungen der DK. und berechnen eine Erniedrigung pro Grammolekül NaCl von 10 bis höchstens 20, allerdings durch eine Extrapolation, die aber wohlberechtigt erscheint. Dagegen erhält neuerdings Sack(4) in sehr verdünnten Kochsalzlösungen Werte, welche eine molare Erniedrigung von etwa 560 berechnen lassen; seine Methode ist die von Nernst, mit der auch schon

Sommer (5) erhebliche Erniedrigungen gefunden hatte, ohne sie aber für sehr sicher zu halten.

Die vorliegende Arbeit entstand unter dem Gesichtspunkt, unter Beschränkung auf ziemlich verdünnte Lösungen mittels einer einwandfreien Methode zur Klärung dieser Frage beizutragen. Gerade die verdünnten Lösungen lassen sich theoretisch einfach beschreiben, da hier die Ionen noch unabhängig voneinander sind und also eine mit der Konzentration lineare Wirkung auf die DK. von ihnen erwartet werden kann, so daß jedes Ion eine charakteristische „spezifische Erniedrigung pro Grammion“ besitzen muß. In konzentrierteren Lösungen, über 0,01 Normalität, sind die Verhältnisse durch Einwirkung der Ionen aufeinander schon verwickelter, wie die **Zahnschen** und z. T. auch die **Waldenschen** Kurven zeigen (6).

Die von mir angewandte Methode war die erste von **Drude**, die sich vor vielen anderen dadurch auszeichnet, daß sie keiner Eichung bedarf und noch bei relativ hohen Konzentrationen präzise Messungen ermöglicht, wenn man moderne Hilfsmittel verwendet. Die Apparatur ist im folgenden genauer beschrieben.

B. Die Versuchsanordnung

Die Wellenerreger

Der Holbornsender

2. Es war von vornherein beabsichtigt worden, mit ungedämpften Wellen zu arbeiten und als Erreger zwei Senderöhren in der Holbornschaltung zu benutzen. Diese ist in Fig. 1 dargestellt. Von den beiden Anoden bzw. Gittern zweier parallel geheizten Röhren geht je ein Paralleldrahtsystem aus, das von einer verschiebbaren Überbrückung begrenzt ist. Das schwingende System besteht aus den Kapazitäten der Anoden gegen die Gitter, die hintereinander geschaltet sind, und den Selbstinduktionen der Drahtschleifen. In der Mitte der Überbrückungen liegen Spannungsknoten der Schwingung, so daß hier die Gleichspannungen ohne Einfluß auf die Welle zugeführt werden können.

Die Platzverhältnisse machten Wellen unter 3 m erforderlich. Wochenlange Versuche mit Senderöhren verschiedenster Type ergaben keine Wellen unter 3,50 m. Erst November 1925 fanden sich einige der schon von Holborn selbst verwendeten RS 5-Röhren, die nun sofort die geeigneten Wellen lieferten. Eine Entfernung des Sockels erwies sich dabei vorerst als unnötig, denn eine Bestimmung der unteren Wellenlängengrenze mit Sockel ergab 2,20 m. Ich entfernte ihn schließlich nur, um eine Kontrolle über alle Kontakte im Sender zu haben.

Die beiden Parallelleitungen bestanden aus je zwei 2 mm starken Kupferdrähten, die von den Anoden bzw. Gittern aus-

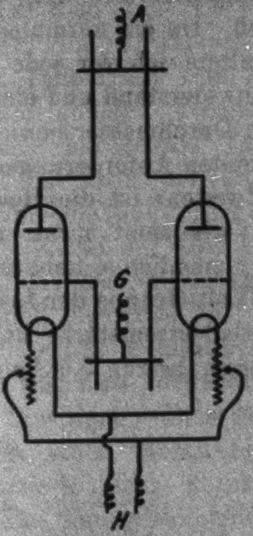


Fig. 1

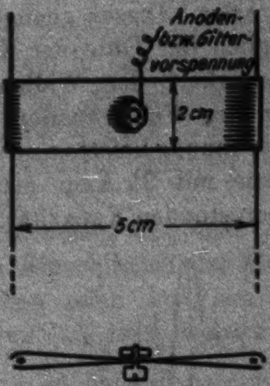


Fig. 2

gingen und etwa 5 cm Abstand hatten, überbrückt durch je eine kräftige Messingdoppelfeder von 2 cm Breite (Fig. 2), die in der Mitte durch eine Schraube zusammengepreßt wurde, welche gleichzeitig die Zuleitung der Anoden- bzw. Gitterspannung hielt. Die Anodenspannung von 456 Volt lieferte eine Batterie von 19 Kästen zu je 12 Zellen kleiner Varta-akkumulatoren, die 350 mA hergeben konnten, die Gittervorspannung ein einzelner dieser Kästen; diese Batterien boten nie irgendwelche Schwierigkeiten. Das Stadtnetz als Anodenspannung zu verwenden, was ich ganz im Anfang versuchte, ist wegen der starken Schwankungen der Netzspannung gänzlich ausgeschlossen.

Besondere Beachtung ist in der Holbornschaltung der Heizung zu schenken. Einmal schwingen die Röhren nur in einem engen Bereich der Heizung; wenn man die Abhängigkeit der Schwingungsintensität von der Heizung aufnimmt, so erhält man eine Kurve wie Fig. 3, wo als Heizmaß die gemeinsame Emission der Röhren dient. Das dem Emissionsintervall von 60—80 mA entsprechende Heizspannungsintervall ist knapp $^1/_2$ Volt groß. Da ein normaler Heizwiderstand zu grob regulierte, schaltete ich vor jede Röhre einen festen ausprobierten Konstantanwiderstand und einen mit blankem Kupferdraht von etwa 0,5 mm Durchmesser bewickelten Heizregler. Dieser genügte den gestellten Anforderungen auch bezüglich der Güte der Kontakte. Zweitens ist die Heizungsabhängigkeit der Wellenlänge, die wir samt ihren Folgen unter den Fehlerquellen besprechen, ziemlich erheblich. Die Heizspannung lieferte eine isolierte 12-Volt-Gruppe der Institutsbatterie mit 35 Amp. maximaler Entladestromstärke und 108 Amperestunden Kapazität; der Heizstrom betrug 5,5 Amp.

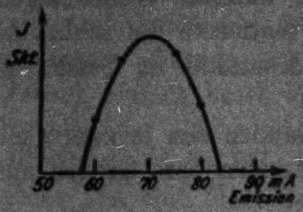


Fig. 3

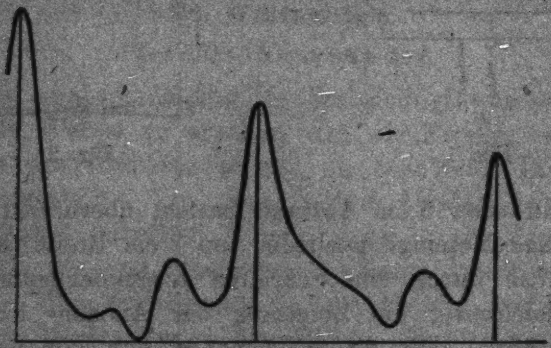


Fig. 4

Ich versuchte zunächst die Schwingungen auf das Lechersystem in der Weise zu übertragen, daß ich den ganzen Röhrensender schräg stellte und den Anodenkreis mit dem Lechersystem koppelte. Das Resultat waren aber ganz schiefe Resonanzkurven in Luft und ein erheblicher Nullausschlag, und noch schlimmer sahen die Kurven in Wasser aus (Fig. 4).

Es ergab sich bald, daß diese Anomalien auf eine direkte Strahlung des Erregers auf den Indikatorkreis und dessen Galvanometerleitung zurückzuführen waren. Die im Indikatorkreis ankommende direkte Strahlung hat nämlich gegen den Sender eine konstante Phasendifferenz, während die Phasendifferenz der Schwingung des Drahtsystems gegen den Sender vom Abstimmungszustand des Systems abhängt und gerade in der unmittelbaren Umgebung des Maximums der Resonanzkurve sich sehr rasch fast um 180° ändert. An dieser Stelle hat also auch die Vektorsumme der direkt zugestrahlten und der vom Drahtsystem kommenden Schwingung einen Sprung. Indem sich nun z. B. die direkte Strahlung links vom Maximum addiert, rechts subtrahiert und dadurch die ursprünglich horizontale Tangente der Kurve in eine schiefe verwandelt, kann sie das Maximum erheblich verschieben. Diese Verschiebung erfolgte bei mir stets in dem Sinne, daß zu hohe Werte der DK. herauskamen; die gefundenen Werte der DK. des Wassers bewegten sich bei dieser stark strahlenden Anordnung zwischen 90 und 100. Weiteres hierüber wird noch unter den Fehlerquellen erwähnt.

Es war also notwendig, den Nullausschlag möglichst restlos zu beseitigen. Dies gelang durch Einschließen des Generators in einen Metallkasten, der oben offen war, um das Kasteninnere nicht durch die Röhren zu heiß werden zu lassen; die Öffnung beeinträchtigte die Schutzwirkung nicht. (Es war allerdings immer noch möglich, daß die langen Zuleitungen Strahlung aussandten, vgl. u. Fehlerquellen.) Der Anodenkreis konnte nun natürlich nicht mehr direkt mit dem Lechersystem gekoppelt werden, sondern ein abgestimmter Zwischenkreis mußte die Energieübertragung besorgen. Diesen baute ich so wie Fig. 5 zeigt. Ein 2 mm starker harter Kupferdraht *A* von 75 cm Länge ist zu einer Schleife gebogen, die sich nach oben und nach unten, wo sie offen ist, er-

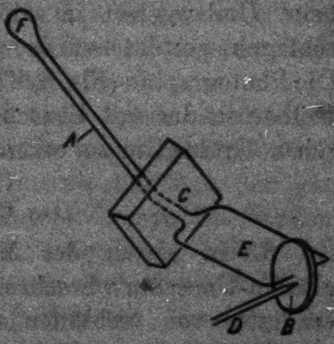


Fig. 5

erweitert. An die beiden Enden des Drahtes sind zwei runde Messingscheiben von 4 cm Durchmesser gelötet (*B*), die einen kleinen Kondensator bilden und die Schleife zu einem geschlossenen Schwingungskreis machen. Bei *C* treten die Drähte durch ein Hartgummistück, womit der Zwischenkreis in einem Loch des Metallkastens befestigt wird. Die Abstimmung geschieht dadurch, daß eine durch eine feine Schraube verschiebbare Glasspitze *D* die eine Kondensatorplatte der anderen gegen die elastische Kraft des Kupferdrahtes nähert, oder besser durch Einschieben einer dünnen Glasplatte zwischen die beiden Kondensatorplättchen. Die Kopplung des Zwischenkreises mit dem Anodenkreis des Senders erfolgt mittels der den Kondensator enthaltenden Erweiterung *E*, die dem Anodenkreis auf etwa 6 cm genähert wird; bei diesen kurzen Wellen ist das schon eine sehr enge Kopplung; macht man sie noch enger, so kann man schon Zieherscheinungen zwischen beiden Kreisen feststellen, indem die Amplitude des Zwischenkreises von einem hohen durch eine ganz kleine Verstimmung auf einen niedrigeren Wert springt. Die Kopplung Zwischenkreis-Lechersystem wird bewirkt durch Annähern des andern, um etwa 30° nach oben gebogenen Endes *F* des Zwischenkreises an die vertikalen Paralleldrähte auf etwa 3—4 cm. Hier ist eine zu enge Kopplung unbedingt zu vermeiden (vgl. Fehlerquellen). Der Erreger stand auf einem Gauss-Stativ, das wegen der großen Stoßempfindlichkeit des Senders, z. B. gegen Stöße beim Umhergehen im Zimmer, auf drei Stückchen Druckschlauch gestellt wurde, die alle Stöße wirksam abhielten. Die Photographie (Fig. 6, Taf. XII) zeigt, von oben gesehen, den Holbornsender mit Zwischenkreis, auch ein Teil der Lecherschen Drähte ist zu erkennen.

Der Hollmannsender

3. In einem der Märzhefte des Jahrganges 1927 der „Radio-Umschau“ beschreibt **Hollmann** (7) einen Kurzwellenoszillator von verblüffender Einfachheit, dessen Prüfung vorzügliche Resultate ergaben und mit dem ich dann noch einige weitere Messungen ausführte.

Fig. 7 zeigt die sehr einfache Schaltung des Oszillators; Anode und Gitter sind durch einen Drahtkreis verbunden, dessen Selbstinduktion mit der Kapazität Anode-Gitter den Schwingungskreis bildet. Im Strombauch *S* des Schwingungskreises wird die Anodenspannung zugeführt, vor der das Gitter durch einen Blockkondensator von etwa 300 cm Kapazität geschützt wird. Die Größe des Drahtkreises richtet sich nach der gewünschten Welle.

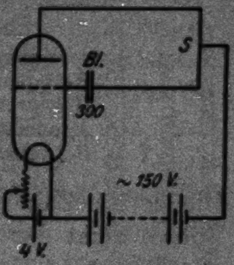


Fig. 7

Als Röhre benutzte ich eine alte Telefunkenempfängerröhre RE 79, die schon $1\frac{1}{2}$ Jahre lang zum Rundfunkempfang gedient hatte und von der der Sockel entfernt war. Die praktische Ausführung ist auf Fig. 8, Taf. XII zu ersehen. Der Drahtkreis *A*, der mit zwei Bananensteckern in die Buchsen *B* gesteckt wird, ist so gestaltet, daß er möglichst wenig strahlt. Ein dünner Draht *C* führt die Anodenspannung am Ende zu. Hier ist der Drahtkreis zur Kopplung mit den Lecherdrähten aufgebogen und erweitert. Der Heizkreis ist völlig normal. Die Anodenspannung führte ich über ein Potentiometer von 20000 Ohm zu, an das 216 Volt angelegt wurden; die davon abgenommene Spannung war stets etwa 150 Volt. Mit dem Potentiometer können die Schwingungen sehr bequem erregt und in der Intensität reguliert werden. Fängt man mit etwa 50 Volt Anodenspannung an und steigert diese allmählich, so setzen die Schwingungen erst ganz schwach ein, nehmen dann mit weiterer Spannungssteigerung kräftig zu, um schließlich ein Maximum zu erreichen. Bei weiterer Steigerung wird die Schwingung labil und reißt endlich ab.

Die erreichbaren Wellen sind sehr kurz. Ich konnte Wellen unter 2 m herstellen, ohne eine wesentliche Abnahme der Intensität zu bemerken. Hollmann hat mit den gasgefüllten „Ultraröhren" 94 cm als untere Grenze der Wellenlänge erreicht. Da ich nur Wellen unter 3 m, meist etwa 2,60 m, brauchte, habe ich nicht weiter nach der mit meiner Röhre erreichbaren Grenze gesucht. Was die Intensität der Schwingung betrifft, so war diese der früher mit der Holbornschaltung erreichten durchaus ebenbürtig, so daß bei ganz loser Kopplung der Resonanzausschlag in Luft 2 m betrug (Kristalldetektor, Drehspulgalvanometer von 10^{-7} Amp/mm).

Dabei war diese Intensität durch eine viel geringere Primärleistung erreicht. Folgende kleine Tabelle setzt den Leistungsverbrauch der beiden Wellenerreger in Vergleich.

Daten	Holborn	Hollmann
Heizspannung	8 V	2,3 V
Heizstrom	5,5 Amp.	0,06 Amp.
Anodenspannung . . .	450 V	150 V
Betriebsanodenstrom.	75 mA	0,8 mA

Die letzte Zahl ist natürlich der wirkliche Verbrauch der Röhre, nicht der Strom durchs Potentiometer.

Dieser kleine Bedarf an Gleichstromenergie beim neuen Oszillator hat noch einen weiteren Vorteil im Gefolge: die Unabhängigkeit von Hausbatterien. Diese haben früher durch ihre langen Zuleitungen die Beseitigung des Nullausschlages sehr erschwert; beim neuen Sender kann man die kleinen benötigten Stromquellen leicht in die Nähe des Senders stellen, und dann ist es ein leichtes, den Nullausschlag zu vermeiden. Ich habe allerdings die frühere Anodenbatterie beibehalten. Der umständliche Zwischenkreis kann beim Hollmannsender wegfallen.

Das Lechersche Paralleldrahtsystem

4. Das vertikale Lechersystem war auf einem 25 mm starken Brett ausgespannt, das die ganze Höhe von 4 m des Zimmers einnahm. Die Drähte wurden aus Phosphorbronzedraht von etwas größerem Durchmesser vorsichtig auf 0,7 mm Durchmesser gezogen, um sie möglichst genau kreiszylindrisch zu erhalten. Sie wurden dann zwischen zwei kräftigen Böcken in 15 cm Abstand vom Brett und 15 mm Abstand voneinander mittels einer Schraube auf eine Spannung gebracht, die sich aus der Tonhöhe bei einer bestimmten Länge zu etwa 15 kg pro Draht berechnete. Dies war zur absoluten Geradestreckung der Drähte nötig. Die beiden Brücken waren Metallplatten mit genau über die Drähte passenden Löchern in der Mitte, die wieder 15 mm Abstand hatten. Passen die Drähte nur eben gerade in die Brückenlöcher, so sind keine weiteren Versorgen für guten Kontakt erforderlich. Beide Brücken waren plangedreht und dann fast bis zur Spiegelung plan-

geschliffen. Die obere oder „Luftbrücke“ aus Messing, 15 mm dick und von 12 cm Durchmesser (Fig. 9), saß auf einem Hartholzbock, der zwischen zwei auf das Brett geschraubten Leisten seine Führung fand und von 5 zu 5 cm mittels einer durchs Brett gehenden Schraube festgestellt werden konnte; sie wurde nur selten verschoben, da meist mit unveränderlicher Welle gearbeitet wurde. Die untere oder „Wasserbrücke“ war aus Phosphorbronze wie die Drähte, hatte 6,5 cm Durchmesser und 15 mm Dicke und war mit der Trolitleiste *A* (Fig. 10, Taf. XII) über die Glasröhren *B*, den Hartholzkörper *C* und den Glasstab *D* an dem Messingschlitten *E* befestigt, der zu ihrer Feinverstellung diente. Der Glasstab hatte noch eine Führung bei *H*. Er wurde möglichst gerade ausgesucht und eine kleine Krümmung über der leuchtenden Flamme korrigiert. Die Stellung der Brücke war durch den Nonius *F* auf 0,1 mm genau ablesbar. Trotz der Einfachheit der Anordnung hat sie sich über Erwarten gut bewährt; sie gestattete ein außerordentlich rasches Arbeiten, indem man die Grobeinstellung nach Lockern der Glasstab-Schlittenverbindung (Schrauben *G*) durch Verschieben des Stabes und dann nach dem Anziehen von *G* die feine Einstellung vornehmen konnte. Eine frühere Anordnung, die die untere Brücke nur mikrometrisch zu verschieben erlaubte, machte die Messung wegen der langen Wellen sehr zeitraubend.

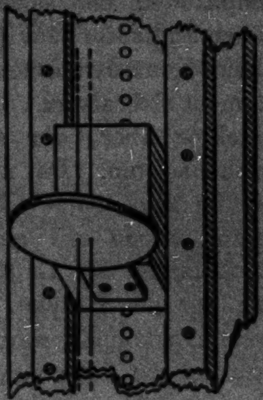


Fig. 9.

Das Wasser bzw. die Lösung fand Aufnahme in einem zylindrischen Glasgefäß aus gewöhnlichem Glas von 70 cm Länge und 25 cm lichter Weite, das meist mit etwa 30 Liter der Flüssigkeit gefüllt war. Ein Loch im Boden des Gefäßes ließ die Drähte mittels eines Gummistopfens durchtreten, der zugleich ein Glasrohr zum Ablassen der Flüssigkeit umschloß. Nach hinreichend langem Auslaugen mit Wasser gab das Gefäß keine störenden Salze mehr ab. Das gleiche gilt von der Vorratsflasche, in der sich schließlich das Wasser wochenlang mit einer Leitfähigkeit von $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ hielt.

Der Indikatorkreis

5. Wegen der starken Absorption der Schwingungen in den Salzlösungen und der dadurch bewirkten Kleinheit der Amplituden im Lechersystem mußte ein möglichst empfindlicher Indikator zur Anwendung kommen, um nicht auf zu kleine Konzentrationen beschränkt zu sein. Da ein Luftthermoelement sich als zu unempfindlich erwies, ging ich zum Kristalldetektor über, der sich so gut bewährte, daß ich bei ihm geblieben bin. Da nur Resonanzmaxima festzustellen waren, konnte auch seine Charakteristik gleichgültig sein. Der Detektor wurde mit einem kleinen Blockkondensator auf dem Bock hinter der Luftbrücke montiert. Ein kleiner Drahtkreis, der vor der Brücke, also im Strombauch, mit dem Lechersystem gekoppelt war, führte dem Detektor über eine verdrillte Leitung die Schwingungen zu. Der Detektorgleichstrom wurde einem Drehspulgalvanometer Siemens & Halske von etwa 10^{-7} Amp/mm zugeführt, dessen Spiegel das Bild des Fadens einer kleinen 2-Voltglühlampe auf eine 5 m entfernte Skala warf. Der Detektorkreis und der anschließende Teil der Galvanometerleitung waren zur möglichsten Vermeidung der Aufnahme direkter Strahlung mit Stanniol umkleidet. Der Detektorkreis beeinflußte, wie durch eigens angestellte Versuche festgestellt wurde, den Lecherkreis nicht in merkbarer Weise, so daß auch etwaige Empfindlichkeitsänderungen des Detektors nicht durch verschiedene Energieentziehung aus dem Lechersystem die Messung fälschen können.

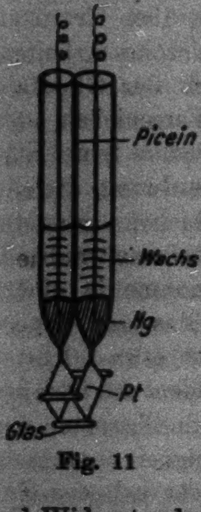


Fig. 11

Die Anordnung zur Leitfähigkeitsmessung

6. Die Konzentration der Lösungen wurde aus ihrer Leitfähigkeit ermittelt. Zu deren Bestimmung diente die normale Wheatstonesche Brückenanordnung mit geradem Schleifdraht, Rheostat bis 4000 Ohm und Widerstandselektroden. Letztere zeigt Fig. 11; sie hatten nach Eichung mit 0,01-normaler KCl-Lösung 7,5 cm Leitfähigkeitskapazität. Als tonfrequenten Wechselstrom benutzte ich

die Netzgeräusche des städtischen Gleichstromnetzes, die ich mir in einfacher Weise mittels eines davorgeschalteten 2-mF-Kondensators herausholte, der nur die Netzgeräusche durchließ. Die von der Anordnung verlangte Genauigkeit war höchstens 1 Proz., die Änderung der DK., welche mit einer Änderung einer Leitfähigkeit um 1 Proz. verbunden war, lag noch weit innerhalb der Fehlergrenzen.

C. Die Fehlerquellen

7. Von den drei wichtigsten Fehlerquellen, die im folgenden etwas ausführlicher besprochen werden sollen, sind, wie ich glauben möchte, die beiden ersten wohl hauptsächlich schuld an dem widerspruchsvollen Bilde, das uns die einschlägige Literatur bis jetzt geliefert hat; die dritte steckte der von mir angewandten Methode die Grenze der erreichbaren Genauigkeit, wenigstens solange ich mit dem Holbornsender arbeitete.

Die direkte Strahlung

8. Die direkte Strahlung macht sich ohne weiteres bemerkbar an dem Ausschlag des Galvanometers, der auftritt, wenn man das Lechersystem kurzschließt, so daß es nicht mitschwingen kann, und an den in Fig. 4 dargestellten Verzerrungen der Resonanzkurven. Im allgemeinen ist sie die am schwersten zu beseitigende systematische Fehlerquelle. Namentlich wenn man mit Hausbatterien arbeiten muß, wie in meinem Fall bei Verwendung des Holbornsenders, ist es oft nur durch Zufall möglich, eine Anordnung der langen Zuleitungen herauszubekommen, bei der keine wirksame Ausstrahlung stattfindet. Als ich das erstemal zu der metallischen Umhüllung übergegangen war, hatte ich zufällig eine solche Anordnung getroffen, der Nullausschlag war verschwunden, und die Resonanzkurven in Luft und Wasser waren schön symmetrisch. Mit dieser Anordnung machte ich die meisten endgültigen Messungen. Mit der Zeit aber wurde die eine Röhre unbrauchbar und mußte ausgewechselt werden. Obwohl die Ersatzröhre äußerlich genau die gleiche war wie die vorige, war die Anordnung elektrisch nicht wiederzuerkennen; es trat ein erheblicher Nullausschlag auf, der erst nach vielem Leitungsverlegen und -zusammenfassen auf ein erträgliches Maß reduziert werden konnte. Der Metallkasten allein beseitigt also die

Strahlung nicht so restlos, wie ich nach den ersten Versuchen damit gedacht hatte. Sollte alles Probieren nichts nützen, so müßte man zu dem Radikalmittel greifen, den ganzen Sender samt allen Batterien metallisch einzukapseln. Daß der Hollmannsender in dieser Beziehung viel weniger Schwierigkeiten macht, ist bei seiner Beschreibung schon gesagt worden.

Es wurde schon erwähnt, daß die gemessenen DK.-Werte bei Vorhandensein direkter Strahlung zu groß ausfielen und welche Ausmaße dieser Fehler annehmen kann. Aber auch ein kleiner Nullausschlag, der die DK. des Wassers nur unerheblich fälscht, wird verhängnisvoll, wenn man zu Lösungen übergeht. Naturgemäß wird die Resonanzkurve um so mehr verschoben, je flacher sie ist, und zwar ist die scheinbare Vergrößerung der DK. gerade proportional der Leitfähigkeit. Man kann also zu der Auffassung verleitet werden, die Wirkung der Ionen bestehe in einer Erhöhung der DK. Als Beispiel sei eine Messung an Magnesiumsulfat erwähnt, die durch direkte Strahlung gefälscht ist und zeigt, wie groß die Fehler werden können. Das reine Wasser hatte die DK. (bei 17°) 81,43, eine zwar etwas große, aber doch immerhin noch nicht sehr fehlerhafte Zahl. Eine 0,0020-normale $MgSO_4$-Lösung im selben Wasser ergab den Wert 82,8, eine 0,0038-normale ergab 84,25. Der Nullausschlag, der diesen Fehler herbeiführte, betrug etwa 5 Proz. des Ausschlags, den das Galvanometer im Maximum der Luftresonanzkurve zeigte. Um keinen merkbaren Fehler zu erzeugen, darf der Nullausschlag nicht über $^1/_2$ Proz. dieses Wertes steigen. Da die direkte Strahlung bei allen Methoden störend einwirken kann, die auf Resonanzbeobachtungen beruhen, so könnte sie sehr wohl der Grund sein, warum viele ältere Messungen fälschlich so starke Änderungen der DK., und zwar je nach dem Phasenverhältnis der beiden Schwingungen entweder Erhöhungen oder Erniedrigungen, ergeben haben.

Fehler der Kopplung

9. Ein Fehler, der bei genügender Aufmerksamkeit leicht zu vermeiden ist, der aber wohl auch bei manchen älteren Untersuchungen die Beobachtungen gefälscht haben mag, ist eine zu enge Kopplung zwischen Erreger (im Falle des Hol-

bornsenders Zwischenkreis) und Paralleldrahtsystem (bzw. Resonanzkreis bei Kondensatormethoden). Diesen Fehler hat wohl zuerst Zahn mit großer Klarheit diskutiert bei Gelegenheit (8) seiner Kritik der Untersuchungen von Walden, Ulich und Werner, die eine Kondensatormethode benutzten. Zahns Ausführungen gelten unverändert auch für die erste Drudesche Methode. Wird das Lechersystem mit dem Erreger zu fest gekoppelt, so erniedrigt es dessen Wellenlänge durch Herabsetzen der Selbstinduktion, und zwar um so mehr, je geringer seine Eigendämpfung ist, je stärker es also mitschwingt. Wird durch Lösen von Salzen die Dämpfung des Lechersystems vergrößert, so wird die Welle des Senders wieder länger, und man muß auch das Lechersystem verlängern, um wieder Resonanz zu erhalten; dies bedeutet aber als Ergebnis der Messung eine herabgesetzte DK. Bei Kondensatormethoden muß die Kopplung variiert werden, um festzustellen, ob der Fehler vorliegt; bei unsrer Methode geht es einfacher. Man kann sich leicht ausrechnen, daß infolge der zunehmenden Dämpfung mit wachsender Zahl der gemessenen Halbwellen in Wasser bzw. Lösung diese scheinbar immer länger werden müssen; nehmen wir einmal roh an, die Wellenänderung des Senders beim Übergang vom Oberflächenmaximum zum ersten Maximum in Wasser betrage b (ursprünglich sei die Welle a), beim Übergang zum zweiten Maximum noch einmal b usw., so wird die gemessene Länge des ersten Abschnitts in Wasser (n Brechungsquotient des Wassers) $\frac{a+b}{n}+b$, die des zweiten Abschnitts $\frac{a+2b}{n}+b$, des dritten $\frac{a+3b}{n}+b$ usw. Man hat daher an dem Längerwerden der Abschnitte nach unten ein Zeichen, das zu enge Kopplung anzeigt. Abgesehen davon also, daß man die Möglichkeit dieses Fehlers erkannt haben muß, bietet es keine Schwierigkeit, sein Vorhandensein zu erkennen und ihn zu beseitigen.

Röhrenfehler

10. Sind die beiden bisher besprochenen Fehler in der äußeren Apparatur begründet und daher zu beheben, so liegt die Quelle des dritten im Innern der Röhre und ist daher unserm Einfluß entzogen. Es sind dies winzige Unsauber-

keiten im Heizfadensystem der Röhre, die eine Inkonstanz des Heizstromes hervorrufen können. Sie traten bei allen mir zur Verfügung stehenden RS 5-Röhren mehr oder weniger stark auf; man kann aber natürlich das Glück haben, eine vollkommen tadellose Röhre zur Hand zu haben. Wie gesagt, sind die Inkonstanzen sehr klein, sie machen sich erst in der Emission der Röhren bemerkbar und ganz deutlich erst in der Schwingung selbst. Ein Präzisionsamperemeter, das 0,1 Proz. Änderung des Stromes noch anzeigte, genügte gerade, um im Heizkreis die Schwankungen noch zu sehen und dadurch zu zeigen, daß der Grund hierin lag. Um eine Genauigkeit der DK. von 1 Promille zu erreichen, muß die Halbwellenlänge bis auf 0,1 mm konstant sein. Da nun die relative Änderung der Welle $^1/_{10}$ der relativen Änderung des Heizstroms beträgt, wie ich (in Übereinstimmung mit Holborn) festgestellt habe, und da die benutzte Welle meist 2 × 135 cm lang war, so mußte die Schwankung der Welle also unter 0,1 Promille und die des Heizstroms unter 1 Promille liegen, d. h. unter 5 mA. Diese Konstanz war nicht jeden Tag zu erreichen. Es gab Tage, an denen die Röhren durchaus nicht konstant brennen wollten; an anderen Tagen aber stellte sich ein auf lange Zeit sehr konstanter Heizstrom ein. Nur die bei sehr konstantem Heizstrom ausgeführten Messungen sind im folgenden verwertet. Die durchschnittliche Schwankung der Welle betrug bei ihnen noch etwa 0,2 mm. Nach langem Gebrauch wird die Röhre immer schlechter, bis sie schließlich ganz unbrauchbar wird.

Den Fehler der Inkonstanz der Schwingung kennt der Hollmannsender nicht. Es war zwar von vornherein vorauszusehen, daß die modernen Röhren mit kleiner Heizleistung konstantere Schwingungen geben würden als die großen Senderöhren mit Wolframfaden und starker Wärmeentwicklung; aber meine Erwartungen wurden noch übertroffen. Die mit dem neuen Oszillator hergestellten Schwingungen sind praktisch als absolut konstant zu bezeichnen. Eine Änderung der Welle um 0,1 mm hätte sich auf den steilen Stellen der Resonanzkurven durch eine Ausschlagsänderung von 4 cm bemerkbar machen müssen; der Lichtzeiger rührte sich aber um keine 4 mm vom Fleck, die Schwankung der Welle lag also sicher unter 0,01 mm. Das ist $^1/_{20}$ der durchschnittlichen früheren Schwankungen.

D. Ausführung und Auswertung der Messungen

11. Das Meßprinzip der ersten Drudeschen Methode besteht bekanntlich darin, die Länge der stehenden Wellen einmal in der Luft und einmal in der Flüssigkeit zu messen. Das Verhältnis dieser Längen ist der elektrische Brechungsexponent der Flüssigkeit, sein Quadrat ist die Dielektrizitätskonstante.

Bevor mit der Messung der Wellenlängen begonnen werden konnte, mußte nach dem Einschalten der Röhrenheizung etwa eine Stunde gewartet werden, bis die Röhren sich eingebrannt hatten. Sobald sich eine genügende Konstanz hergestellt hatte, wurde bei der Holbornschaltung der Zwischenkreis auf Resonanz eingestellt, und die Messungen konnten beginnen.

Die Messung der Lufthalbwelle war sehr einfach. Die Luftbrücke stand meist fest, so, daß die Wasserbrücke in der Resonanzstellung in Luft soweit oben im Gefäß stand wie möglich, damit man nach unten Platz hatte zur Messung möglichst vieler Wasserhalbwellen. Mittels der Schlittenmikrometerschraube wurde dann auf Resonanz fein eingestellt und auf 0,1 mm die Stellung der Brücke abgelesen. Um festzustellen, welcher Brückenabstand einer bestimmten Ablesung am Nonius entsprach, wurde ein Glasstab, dessen Länge mittels eines genauen Maßstabes bis auf 0,1 mm bestimmt worden war, leicht zwischen die Brücken geklemmt und dann die untere Brücke langsam mittels der Mikrometerschraube des Schlittens *E* herunter bewegt, bis der Glasstab gerade umfiel; dann wurde der Nonius *F* abgelesen. Dies wurde mehrmals wiederholt und mußte immer das gleiche Resultat geben. Dieser Stellung des Nonius entsprach also ein Abstand der Brücken gleich der Länge des Stabes; hieraus und aus der bei Resonanz abgelesenen Einstellung des Nonius ergab sich ohne weiteres der Resonanzabstand der Brücken und damit die Lufthalbwelle. Bei den großen polierten Plattenbrücken war die Brückenverkürzung, wie ich wiederholt durch Messen zweier Halbwellen in Luft feststellte, so klein, daß ich sie vernachlässigen konnte, ohne in der DK. einen Fehler zu machen, der $^1/_2$ Promille überstieg. Überdies fällt dieser Fehler in der Differenz der DK. von Wasser und Lösung noch heraus. Daß die Glasröhrenkonstruktion, welche die untere Brücke trug, stabil genug war, zeigte sich darin, daß bei guter Konstanz der Röhren eine wiederholte Einstellung auf Resonanz stets innerhalb der Fehlergrenze von 0,1 mm zu derselben Ablesung führte.

Um nun zu Messungen in Wasser überzugehen, wurde der Wasserspiegel im Gefäß durch Zugeben oder Ablassen von Wasser in die Ebene der sich in Resonanzlage befindenden Fläche der Wasserbrücke gebracht, d. h. in den Spannungsknoten der Schwingung verlegt. Bei diesen langen Wellen genügte vollkommen eine Einstellung auf $^1/_2$ mm, wie man es ohne besondere Hilfsmittel nach Augenmaß zustande bringt. Meist wurde überschüssiges Wasser abgelassen, bis der Spiegel gerade die Brücke berührte. Ich habe aber sogar einmal eine Messung mit um 5 mm zu hohem Wasserspiegel gemacht, ohne eine merkliche Änderung der Einstellungen in Wasser gegen diejenigen bei richtiger Lage des Wasserspiegels zu finden. War der Wasserspiegel eingestellt, so wurde die Wasserbrücke durch Verschieben des Glasstabes im Schlitten in die verschiedenen Resonanzlagen im Wasser gebracht, jedesmal wieder fein eingestellt und abgelesen. Bei jeder Ablesung, auch schon bei der in Luft, muß man mit Rücksicht auf den toten Gang der Schlittenverschiebung stets darauf achten, daß immer von der gleichen Seite her eingestellt wird; ich stellte immer von oben nach unten ein. Ferner erwies es sich, besonders wenn die Maxima wie in Lösungen sehr flach waren, als zu ungenau, auf diese selbst einzustellen; ich stellte daher rechts und links des Maximums auf den steilen Stellen der Resonanzkurve auf zwei Punkte gleichen Ausschlags ein und nahm das Mittel aus ihnen als Resonanzstellung. Schon bei Luftwellenmessungen ist dies Verfahren etwas genauer als die Einstellung auf Maximum; unbedingt nötig wurde es aber bei den Messungen in Lösungen, wo mitunter im Maximum der Galvanometerausschlag auf einige Millimeter Brückenverschiebung keine bemerkbare Änderung zeigte.

Um die kleinen Inkonstanzen bei Verwendung des Holborngenerators auszugleichen, wiederholte ich jede einzelne Messung drei- bis viermal hintereinander; bei Benutzung des neuen Oszillators beschränkte ich mich meist auf zwei Messungen. Da der Raum des Gefäßes eine Messung dreier Abschnitte in Wasser gestattete, ergaben sich so für die Wasserhalbwelle jedesmal 9—12 (bzw. 6) Werte. Diese Häufung der Messungen und die Möglichkeit, die Welle immer wieder zu kontrollieren, war von großer Bedeutung für die Zuverlässigkeit des Endresultats. Sie war nur durch die angegebene rasch arbeitende Konstruktion der Wasserbrücke ermöglicht, mit ihr konnte ich eine ganze solche Meßreihe in einer halben Stunde erledigen, während ich mit einer zuerst angewandten Konstruktion, bei welcher die ganze Verschiebung der Brücke durch eine Mikrometerschraube ausgeführt wurde, etwa zehnmal länger gebraucht hatte.

Gerade für die Messungen in Elektrolyten war es unbedingt nötig, daß die Messung so rasch durchgeführt werden konnte. Wenn nämlich eine Lösung etwa einen Tag lang im Gefäß gestanden hatte, so ergab die Messung andere Werte der DK., und zwar meist größere. Wahrscheinlich hängt diese Veränderung mit einer langsamen chemischen Einwirkung der Lösung auf die Phosphorbronzedrähte zusammen, durch die die Lösung verunreinigt wird; denn in reinem Wasser trat sie niemals auf. Auf jeden Fall wird es hierdurch nötig gemacht, die Durchmessung einer Lösungsreihe innerhalb höchstens zwei Stunden auszuführen, und man sieht, wie die Zuverlässigkeit der Messung durch ihre möglichst schnelle Ausführung bedingt ist. Auf die Frage der zeitlichen Änderung der Werte kommen wir unten noch einmal zurück.

Die erhaltenen Abschnitte in Wasser oder Lösung müssen nun zu einem Mittel vereinigt werden. Würden wir einfach die Summe der drei Abschnitte durch 3 teilen, so wäre die zweite und dritte Einstellung wertlos. Die Methode der kleinsten Quadrate gibt für die gleichmäßige Benutzung von n Einstellungen $u_1 \ldots u_n$ für das gesuchte Intervall I die Formel[1])

$$I = \frac{6\left((n-1)(u_n - u_1) + (n-3)(u_{n-1} - u_2)\ldots\right)}{n(n^2-1)}.$$

In unserm Fall ist $n = 4$, also folgt:

$$I = 6\,\frac{\left(3(u_4 - u_1) + 1(u_3 - u_2)\right)}{4 \cdot 15}$$

oder

$$I = 0{,}1\left(3 \cdot (u_4 - u_1) + (u_3 - u_2)\right).$$

---

1) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik.

Mittels dieser Formel werden also die 4 Einstellungen jeder Messung zur Berechnung eines Mittels der Wasserhalbwelle benutzt. Die 3—4 sich so ergebenden Mittel werden auf normale Weise zu einem Hauptmittel vereinigt, das der Berechnung der DK. zugrunde gelegt wird. Zur Temperaturbestimmung diente ein Thermometer, das in 0,1° geteilt war. Die Werte der DK. reduzierte ich immer auf 17° C. Bei Messung von Lösungen kam noch jedesmal die Leitfähigkeitsbestimmung hinzu, die zur Feststellung der Konzentration benutzt wurde.

Zur Veranschaulichung des Ganges einer Messung sei eine vollständige Meßreihe in Wasser mit den Einzelrechnungen angeführt.

Messung vom 5. Oktober 1926

	Spiegel in cm	1. Maximum in cm	2. Maximum in cm	3. Maximum in cm
1. Messung	195,20	210,09	225,05	239,93
2. „	195,18	210,12	225,10	239,99
3. „	195,20	210,14	225,02	239,95

Aus diesen Einstellungen wird nun nach obiger Formel das Mittel jeder Horizontalreihe abgeleitet:

$0{,}1\,(3 \cdot 44{,}73 + 14{,}96)$ 14,92 cm
$0{,}1\,(3 \cdot 44{,}81 + 14{,}98)$ 14,94 „
$0{,}1\,(3 \cdot 44{,}75 + 14{,}88)$ 14,91 „

Aus diesen drei Zwischenmitteln resultiert das Hauptmittel: 14,92 cm.

Die Lufthalbwelle ergibt sich aus der Glasstabeichung des Nonius zu 134,20 cm. Daraus folgt der Brechungsexponent des Wassers zu 8,99, und die DK. zu 80,8.

Da die Temperatur 16,7° betrug, ist der mittels des Drudeschen Temperaturkoeffizienten (— 0,36 pro Grad) reduzierte Wert der DK. 80,7.

Die Genauigkeit dieser Messung ist im Vergleich zur Gesamtheit meiner Messungen eine mittlere. Wenn man nach den Methoden der Fehlertheorie den mittleren Fehler berechnet, mit dem die aus diesen Daten gewonnene DK. behaftet ist, so ergeben sich 1,5 Promille. In einigen Fällen, wo die Glühkathodenröhren eine besonders gute Konstanz zeigten, sank dieser Fehler bis auf 0,5 Promille, in anderen stieg er auf 2 bis

3 Promille, es handelt sich dabei immer um die Messungen an reinem Wasser. Wären die Röhren vollkommen konstant, so könnte die Präzision noch erheblich gesteigert werden, besonders durch noch genauere Längenmessung, die bei Benutzung des Holbornsenders über 0,1 mm zu steigern natürlich keinen Sinn hatte. Der Hollmannoszillator dagegen würde sicher eine Genauigkeit der Wasserhalbwelle von 0,01 mm zulassen, wenn man die Genauigkeit der Ablesung entsprechend verbesserte. Ich habe diese Verbesserung aber, um die Untersuchungen schneller abschließen zu können, nicht mehr angebracht, die mit dem neuen Oszillator erreichbare Genauigkeit ist also nicht ausgenutzt worden.

Eine Meßreihe in Lösungen wurde, wie schon erwähnt, sofort im Anschluß an die Wassermessung ausgeführt. Ich fügte dem Wasser jedesmal eine gemessene Menge starker Salzlösung bekannter Konzentration zu und rührte bis zur Konstanz der Leitfähigkeit mittels eines großen, aus einem Glasrohr gebogenen Rührers um. Dann wurde die Messung wie in Wasser durchgeführt. Die Genauigkeit nahm mit der Konzentration natürlich ab, da erstens die Kurven flacher und zweitens die Anzahl der meßbaren Abschnitte kleiner wurde; in den „stärksten“ Lösungen (0,005-n) war nur noch ein Abschnitt meßbar.

12. Es sind nun noch einige Worte nötig über das verwendete destillierte Wasser. Dieses lieferte ein elektrisch geheizter Destillationsapparat der Firma Mürrle-Pforzheim, bei dem ein Teil des im Gegenstrom durch den Dampf auf 100° erhitzten Kühlwassers gleich destilliert wird; der Überschuß des Kühlwassers läuft ab. Nach einiger Zeit des Betriebes liefert der Apparat kontinuierlich recht gutes Wasser. Merkwürdig ist, daß das Wasser mit einer Leitfähigkeit von $6 - 8 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{S} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$ aus dem Apparat herausläuft (bei Zimmertemperatur) und erst dadurch, daß es etwa einen Tag lang an der Luft steht, auf eine Leitfähigkeit von etwa $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ heruntergeht; diese Kuriosität ist auch nach einjährigem Betriebe noch nicht verschwunden. Ich habe feststellen können, daß diese Erniedrigung der Leitfähigkeit des Wassers unter Luftabschluß viel langsamer vonstatten geht, vielleicht fällt der Sauerstoff der Luft einen in geringer Menge gelösten Körper

aus, die Kohlensäure tut es jedenfalls nicht, denn Durchleiten von CO_2 beschleunigte die Reinigung nicht. Es kann auch sein, daß die anfängliche Leitfähigkeit durch einen flüchtigen gelösten Körper bedingt ist, der nachher an die Luft entweicht, denn bei dem kontinuierlichen Betrieb der Destillation gehen die im Leitungswasser enthaltenen flüchtigen Stoffe in das destillierte Wasser über.

E. Die Versuchsergebnisse

Mit dem Holborngenerator

Messungen in Wasser

18. Tab. 1 gibt einen Überblick über die Messungen in reinem Wasser.

Tabelle 1

Datum	LHW cm	WHW cm	Temp. °	DK. bei 17°	Fehler ‰
5. 10. 1926	134,2	14,92	16,7	80,7	1
8. 10.	133,9	14,92	18,2	80,8	2
8. 10.	134,0	14,92	18,8	81,3	0,5
12. 10.	134,1	14,99	19,5	81,0	1
13. 10.	133,9	14,99	20,0	80,9	1
13. 10.	133,9	14,98	20,0	81,0	1
18. 10.	134,4	14,957	16,1	80,5	1
18. 10.	134,3	14,960	16,5	80,4	1
26. 10.	134,1	14,886	15,8	80,73	0,5
26. 10.	134,35	14,950	17,0	80,74	1,5
27. 10.	134,10	14,918	16,4	80,60	1,5
29. 10.	134,15	14,961	17,3	80,51	1,5
3. 11.	134,25	14,947	16,6	80,58	1,5
12. 11.	134,47	14,973	18,4	81,15	0,6
15. 11.	134,65	15,004	18,2	80,97	0,7
1. 12.	134,17	14,886	16,1	80,92	0,8
14. 2. 1927	135,57	14,954	14,3	81,22	1

Zu der Tabelle ist folgendes zu bemerken. Durch Klammern zusammengefaßt sind jeweils die Werte, die an demselben Destillat gefunden sind. Die hinter den Werten der DK. stehenden wahrscheinlichen Fehler sind aus den Einzelablesungen nach den Methoden der Fehlertheorie berechnet. Aus den Zahlen der Tabelle dürfte hervorgehen, daß auch gut destilliertes Wasser nicht stets die gleiche DK. hat; man sieht, daß abgesehen von der ersten Messungsgruppe, bei der wohl die erforderliche Übung noch etwas fehlte, die Werte jeder andern unter sich in guter Übereinstimmung stehen, daß dagegen die Gruppen untereinander sich ziemlich unterscheiden können; von 80,5 bis

81 kann die Schwankung sicher als reell gelten. Die Tatsache ist übrigens nicht neu, schon Drude hat bei seinen klassischen Messungen dieselbe Wahrnehmung gemacht. (9) Die Änderung mit der Wellenlänge ist ganz regellos, eine Dispersion im Gebiet dieser Wellen kommt also nicht in Frage.

Messungen an Rohrzuckerlösungen

14. Zur Prüfung meiner Apparatur auf ihre Empfindlichkeit gegen Änderungen der DK. stellte ich Versuche mit verdünnten Zuckerlösungen an, und zwar mit maximal 3,2proz. Lösung. Ich verwandte gewöhnlichen Handelszucker, der eine kleine Leitfähigkeitserhöhung des Wassers hervorrief. Tab. 2 gibt die Resultate wieder.

Tabelle 2

Substanz	Konzentration	Leitvermögen	Welle	DK. bei 17°
Wasser	—	$1{,}64 \cdot 10^{-6}$	134,1	80,60
Zuckerlösung	1,6 Proz.	$3{,}59 \cdot 15^{-6}$	134,0	80,04
„	3,1 Proz.	$6{,}05 \cdot 10^{-6}$	133,9	79,51

Fig. 12 ist die graphische Darstellung der Resultate. Wie man sieht, ist die Methode zum Nachweis und zur Messung dieser kleinen Änderungen durchaus brauchbar. Die Größe der Änderung ist mit den Resultaten der letzten Messungen an Zuckerlösungen von R. Fürth (10) und L. Kockel (11) in gutem Einklang.

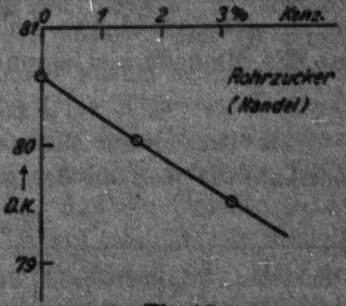


Fig. 12

Messungen an Salzlösungen

15. Ich habe einwandfrei nur zwei Salze untersucht, und zwar Kochsalz als Vertreter der schwach (in meinem Bereich überhaupt nicht) erniedrigenden und Kupfersulfat als Vertreter der stark erniedrigenden Salze, zufällig gerade dieselben, an denen auch Zahn (8) hauptsächlich Messungen gemacht hat.

Natriumchlorid

Tabelle 3

Substanz	Leitvermögen	Konzentration	Welle in cm	DK. bei 17°
Wasser	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0	133,9	81,0
NaCl-Lösung	$5,5 \cdot 10^{-6}$	0,00052-n	133,7	80,8
„	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,0015-n	133,7	81,1
„	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,0017-n	134,4	81,0
„	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,0032-n	134,4	81,2

Die Werte der Tabelle sind aus zwei verschiedenen Meßreihen gewonnen, von denen die zweite auf denselben Ausgangswert der DK. des Wassers wie die erste reduziert wurde, um beide miteinander vergleichen zu können.

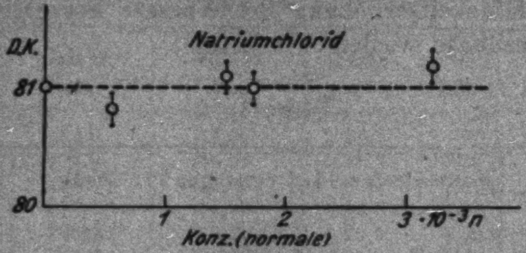


Fig. 13

Die graphische Darstellung dieser Tabelle ist Fig. 13. Sie zeigt, daß die Werte der DK. bis zu $3,2 \cdot 10^{-3}$ Normalität noch innerhalb der Fehlergrenze, die bei Lösungen ziemlich weit gesteckt werden muß, auf der Horizontalen durch 81 liegen. Um die etwaigen kleinen Änderungen messen zu können, müßte also die Methode viel empfindlicher sein.

Kupfersulfat

Am Tage dieser Messung brannten die Röhren besonders konstant, wie man an der geringen Streuung der Punkte sieht.

Tabelle 4

Substanz	Leitvermögen	Konzentration	Welle in cm	DK. bei 17°
Wasser	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0	134,17	80,92
$CuSO_4$-Lösung	$1,83 \cdot 10^{-4}$	0,00185-n	134,17	80,44
„	$3,18 \cdot 10^{-4}$	0,0036-n	134,18	79,70
„	$4,17 \cdot 10^{-4}$	0,0052-n	134,22	79,35

Die Tabelle enthält die einzige brauchbare Meßreihe, die ich ausgeführt habe. Sie ist graphisch dargestellt in Fig. 14.

Man findet also schon bei diesen Verdünnungen eine erhebliche Abnahme der DK., die die Fehlergrenzen weit überschreitet.

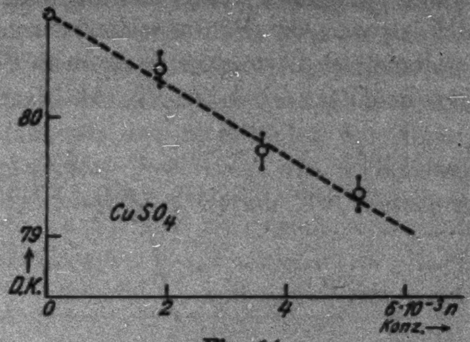


Fig. 14

Messungen mit dem Hollmannsender

16. Mit dem neuen Oszillator wurden nur einige Messungen ausgeführt, die eine willkommene Kontrolle der früheren liefern. Zugleich wurde versucht, die zeitliche Änderung der DK. beim Stehenlassen der Lösung etwas genauer zu untersuchen. Die Änderung trat z. B. bei NaCl-Lösung schon 1—2 Stunden nach Herstellung der Lösung (durch Zugeben konzentrierter Lösung zum Wasser im Meßgefäß) auf; es wurden dann bei verschiedenen Wellen ganz verschiedene DK.-Werte gemessen. Daß diese Veränderungen in keiner Weise auf die Apparatur, etwa auf geometrische Inhomogenitäten der Drähte, zu schieben waren, ging mit Sicherheit daraus hervor, daß in reinem Wasser nie etwas Derartiges gefunden wurde, selbst nachdem einmal unmittelbar vorher eine deutliche Kurve in Kochsalzlösung beobachtet war und die Drähte dann ohne Reinigung gleich zu einer Messung in Wasser gebraucht wurden. Es ist also als sichergestellt zu betrachten, daß die Ursache in der Lösung liegt. Fig. 15 stellt eine Kurve dar, die in frischer 0,002-normaler Kochsalzlösung aufgenommen ist. Bei den ersten fünf Punkten, die in der Reihenfolge, wie sie von links nach rechts aufeinander folgen, zeitlich in Abständen von je etwa $^1/_4$ Stunde aufgenommen worden sind, sieht man noch keine Änderung gegen die Gerade für Wasser, die miteingezeichnet ist. Dies bestätigt also zunächst, das schon mit dem Holborngenerator gewonnene Ergebnis, daß eine Änderung

der DK. durch Kochsalz bei dieser Konzentration mit unserer Apparatur nicht nachweisbar ist. Vom sechsten Punkt ab, also nach etwa $1^1/_2$ Stunden, beginnt die Kurve stark zu steigen, zugleich streuen die Punkte sehr. Nach drei Tagen machte ich an derselben Lösung in demselben Wellenbereich Messungen, die Resultate sind in Fig. 16 dargestellt. Ich glaubte zuerst, daß hier eine deutliche Abhängigkeit der DK. von der Wellenlänge, also eine Art Dispersion, zu erkennen wäre. Aber spätere Beobachtungen zeigten, daß dies nicht der Fall ist, weder geben zwei Lösungen, auch unter scheinbar gleichen Bedingungen, dieselbe Abhängigkeit von der Wellenlänge, noch selbst eine und dieselbe Lösung, wenn sie

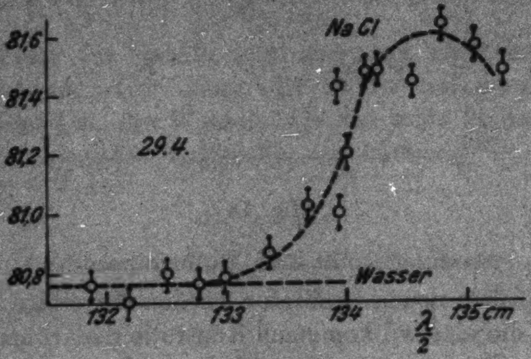


Fig. 15

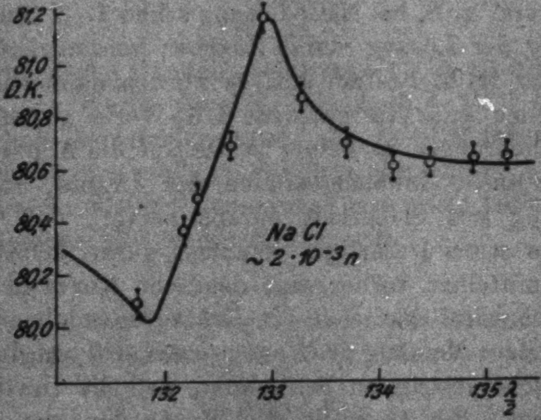


Fig. 16

an zwei verschiedenen Tagen untersucht wird. Es handelt sich offenbar um eine ganz regellose Streuung der Punkte, die möglicherweise durch die Bewegung der Brücke in der Lösung noch verstärkt wird. Es geht hieraus hervor, daß man jedenfalls bei Messungen nach der ersten Drudeschen Methode unbedingt so schnell verfahren muß, daß die Lösung nicht stundenlang in Kontakt mit den Metallteilen der Apparatur bleibt.

In Kupfersulfat verlaufen die Erscheinungen ähnlich. Fig. 17 zeigt zunächst die Gerade für Wasser mit dem Wert

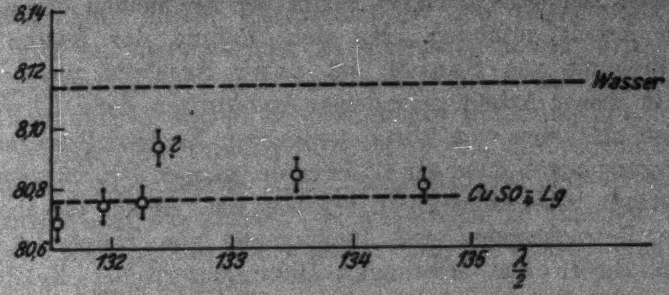


Fig. 17

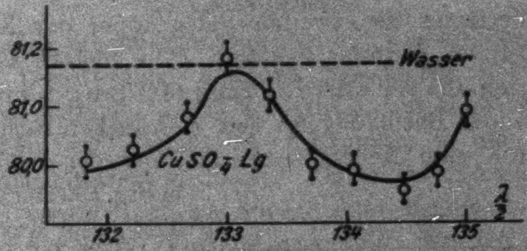


Fig. 18

der DK. 81,14, darunter mehrere in der frischen, etwa 0,002-normalen CuSO-Lösung bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommenen Punkte, durch die man wohl eine Gerade mit dem Wert der DK. 80,76 zu legen berechtigt ist. Die somit gefundene Erniedrigung der DK. beträgt 0,37, aus der Geraden der Fig. 14 würde sich 0,6 ergeben, die Abweichung liegt bei dieser kleinen Konzentration noch innerhalb der Fehlergrenzen. Eine nach drei Tagen ausgeführte Messungsreihe, die in Fig. 18 dargestellt ist, zeigt auch in dieser Lösung unregelmäßige Schwankungen der DK.

Diskussion der Resultate

17. Was zunächst den negativen Befund an Kochsalzlösungen betrifft, so ist er in vollkommener Übereinstimmung mit den Resultaten, die **Hellmann** und **Zahn** in ihrer letzten Arbeit über diese Lösungen gewonnen haben (3). Extrapoliert man diese Messungen bis zu unseren Verdünnungen, so ergibt sich, daß die stärkste der von mir benutzten Lösungen höchstens eine Erniedrigung der DK. um 0,06 geben konnte, was innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Ich habe mein negatives Ergebnis übrigens schon vor Erscheinen der **Zahn**schen Arbeit gefunden. Mit dem Befund der letzten Veröffentlichung von **Sack** (4) ist unser Ergebnis unvereinbar. Den in dieser Arbeit gefundenen Änderungen der DK. würden in den stärksten von mir untersuchten Kochsalzlösungen Erniedrigungen von mehr als 1,5 Proz. der ganzen DK. entsprechen, von denen sich keine Spur ergeben hat. Auch die theoretischen Betrachtungen und Rechnungen von **Hückel** (12), in denen dieser aus Messungen elektromotorischer Kräfte die DK. von Salzlösungen ableitet, ergeben übrigens nur Effekte von der Größe, wie sie **Zahn** findet.

Der Vertreter der zweiten Salzgruppe, das Kupfersulfat, hat ein positives Resultat geliefert. Die molare Erniedrigung berechnet sich aus der Kurve zu rund 600 (pro g-Äquivalent 300). Wir wollen die Beziehung zu den **Zahn**schen Resultaten herstellen durch eine Nebeneinanderstellung der beiden Kurven in Fig. 19. Der ausgezogene Teil jeder Kurve kann als relativ sichergestellt angesehen werden. Für den punktierten Teil seiner Kurve möchte **Zahn** nicht vollkommen garantieren, da bei verdünnten Lösungen seiner Methode noch nicht beseitigte Fehler anhaften. Meine Gerade ist punktiert fortgesetzt worden. Wir können wohl als verbindendes Glied die strich-punktierte Kurve legen. Man darf also sagen, daß meine Messungen in dem Gebiet äußersten Ver-

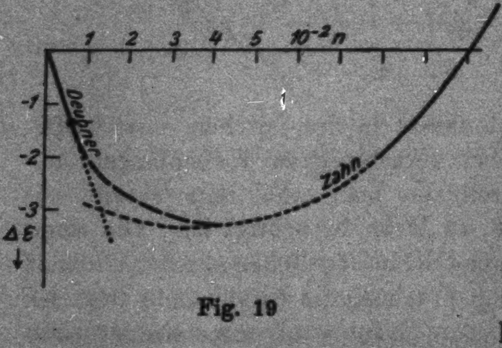


Fig. 19

dünnungen sich an die Zahnschen Messungen in dem Gebiet konzentrierter Lösungen durchaus befriedigend anschließen.

Auch mit Kupfersulfat findet Sack wesentlich stärkere Erniedrigungen als wir. Aus seinen Zahlen berechnet sich eine molare Erniedrigung von etwa 1500. Auch diese Zahl ist mit unseren Messungen nicht in Einklang zu bringen. Mit den Zahnschen läßt sie sich allerdings ebensogut vereinigen wie die unsrige, da man mit Kurven jeder beliebigen Steilheit in die Zahnsche Kurve einmünden kann.

Was nun diesen Unterschied in den Ergebnissen von Sack und mir hervorbringt, ist schwer zu entscheiden. Wir erwähnten schon, daß auch Sommer (5) mit derselben Methode wie Sack ebenso starke Erniedrigungen gefunden hat. Vielleicht bedingen die verschiedenen Methoden die verschiedenen Ergebnisse, man könnte sogar daran denken, daß der große Unterschied der Frequenzen verantwortlich zu machen wäre, daß wir also schon bei ziemlich langen Wellen eine Art Dispersion finden müßten.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die nach der ersten Drudeschen Methode Messungen der DK. von Lösungen bis maximal 0,005 Normalität mit einer Genauigkeit von 1 Promille in Wasser, 2—3 Promille in den stärksten Lösungen auszuführen gestattet. Dabei wird besonders auf einen neuen von Hollmann angegebenen Kurzwellengenerator hingewiesen, der große Vorteile gegenüber dem Holbornsender bietet.

2. Die wichtigsten Fehlerquellen, bestehend aus der direkten Strahlung, der zu engen Kopplung und der Röhreninkonstanz, werden besprochen.

3. Die Meßergebnisse an Wasser, sowie an Rohrzucker-, Kochsalz- und Kupfersulfatlösungen werden mitgeteilt.

4. Eine neue, bisher wohl noch nicht bekannte Fehlerquelle wird darin gefunden, daß eine einigermaßen gut leitende Lösung, wenn sie längere Zeit mit den Metallteilen des Lecherschen Systems in Berührung gewesen ist, stark von den anfangs gefundenen Werten abweichende

und zugleich stark schwankende Ergebnisse liefert. Der Grund muß wohl eine Verunreinigung durch elektrolytische Produkte sein.

5. Es wird gezeigt, daß die Ergebnisse mit denen, die **Hellmann** und **Zahn** nach ihrer Dekrementmethode erhalten haben, im Einklang sind, nicht dagegen mit den Resultaten von **Sack**, der mit der **Nernst**schen Methode viel stärkere Erniedrigungen gefunden hat.

Diese Untersuchung ist ausgeführt in dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg. Für die Anregung zu dieser Arbeit, für die freundliche Überlassung aller nötigen Mittel des Instituts sowie für seine stete aufmunternde Teilnahme am Fortgang der Untersuchung möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geh. Rat **Mie**, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis

1) P. **Walden** und O. **Werner**, Ztschr. f. phys. Chemie 111. S. 465. 1924.
2) O. **Blüh**, Phys. Ztschr. 27. S. 226. 1926.
3) H. **Hellmann** und H. **Zahn**, Ann. d. Phys. 80. S. 191. 1926; 81. S. 711. 1926.
4) H. **Sack**, Phys. Ztschr. 28. S. 199. 1927.
5) S. **Sommer**, Dissertation Berlin 1923.
6) P. **Walden**, H. **Ulich** u. O. **Werner**, Ztschr. f. phys. Chemie 116. S. 261. 1925.
7) P. **Hollmann**, Radio-Umschau, Heft 12, 1927.
8) H. **Hellmann** u. H. **Zahn**, Phys. Ztschr. 27. S. 636. 1926.
9) P. **Drude**, Ann. d. Phys. 59. S. 17. 1896.
10) R. **Fürth**, Phys. Ztschr. 25. S. 676. 1924.
11) L. **Kockel**, Ann. d. Phys. 77. S. 417. 1925.
12) E. **Hückel**, Phys. Ztschr. 26. S. 124. 1925.

(Eingegangen 11. August 1927)

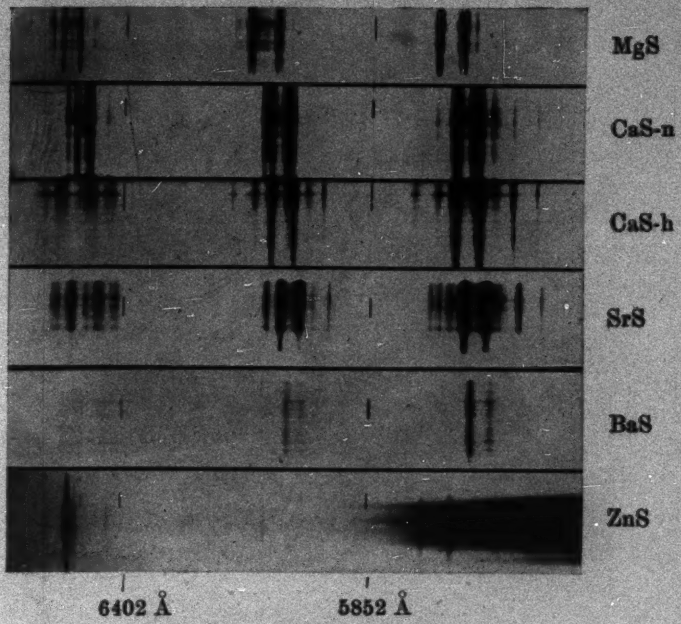

MgS
CaS-n
CaS-h
SrS
BaS
ZnS
6402 Å
5852 Å

Bild 1. Spektren des Sm in Sulfiden bei + 20°

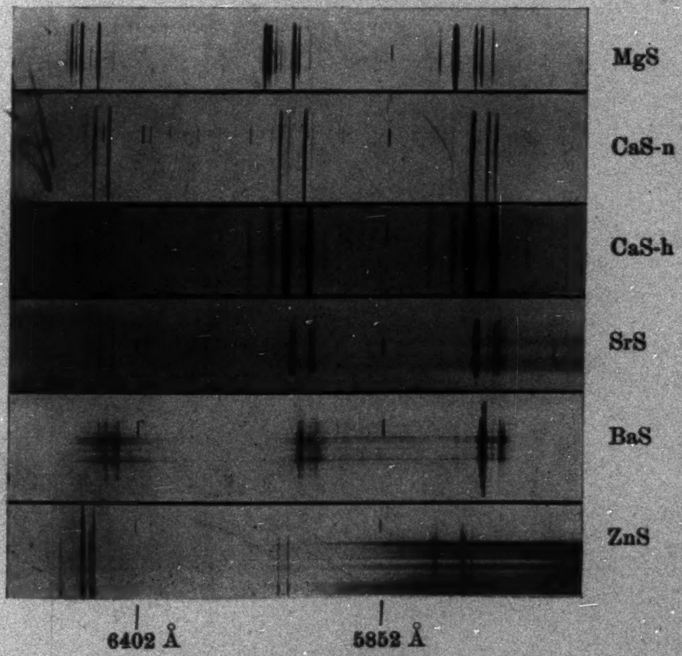

MgS
CaS-n
CaS-h
SrS
BaS
ZnS
6402 Å
5852 Å

Bild 2. Spektren des Sm in Sulfiden bei − 150°

R. Tomaschek

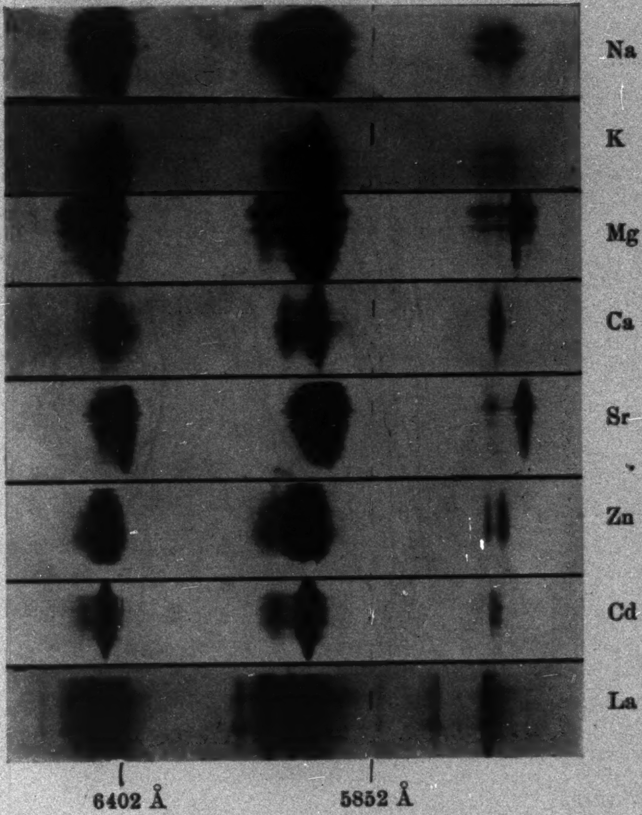

Na
K
Mg
Ca
Sr
Zn
Cd
La
6402 Å
5852 Å

Bild 3. Spektren des Sm in Sulfaten bei + 20°

R. Tomaschek

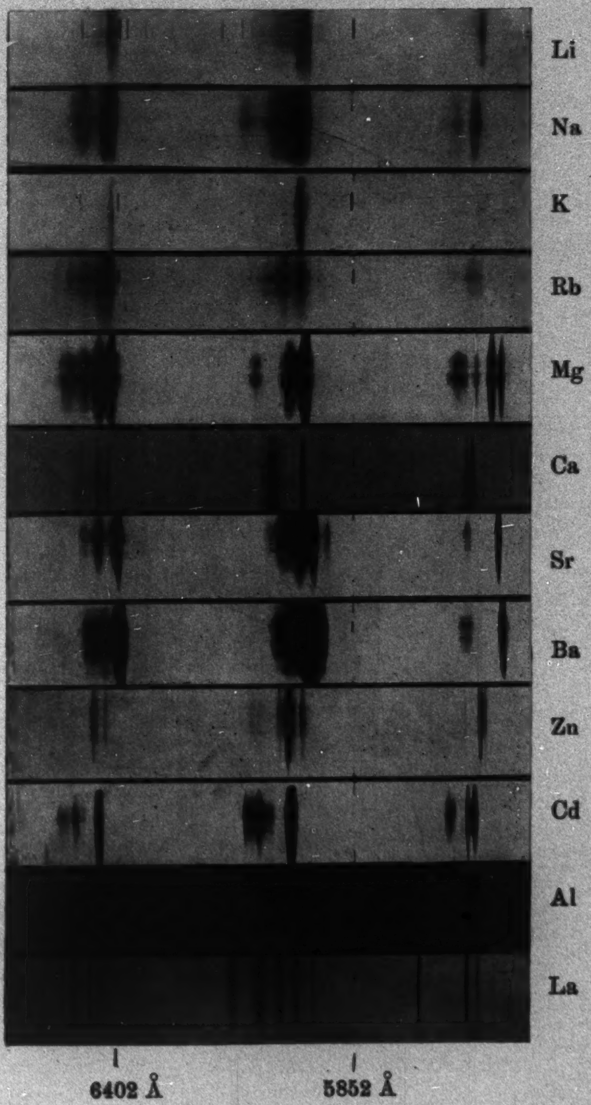


Bild 4. Spektren des Sm in Sulfaten bei – 150°

R. Tomaschek

Fig. 6

Fig. 10

Fig. 8

A. Deubner

1927 № 20

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 84

---

1. *Zur Quantentheorie der Molekeln;*

von M. Born und R. Oppenheimer

Es wird gezeigt, daß die bekannten Anteile der Terme einer Molekel, die der Energie der Elektronenbewegung, der Kernschwingungen und der Rotationen entsprechen, systematisch als die Glieder einer Potenzentwicklung nach der vierten Wurzel des Verhältnisses Elektronenmasse zu (mittlerer) Kernmasse gewonnen werden können. Das Verfahren liefert u. a. eine Gleichung für die Rotationen, die eine Verallgemeinerung des Ansatzes von Kramers und Pauli (Kreisel mit eingebautem Schwungrad) darstellt. Ferner ergibt sich eine Rechtfertigung der von Franck und Condon angestellten Betrachtungen über die Intensität von Bandenlinien. Die Verhältnisse werden am Beispiel der zweiatomigen Molekeln erläutert.

Einleitung

Die Terme der Molekelspektren setzen sich bekanntlich aus Anteilen verschiedener Größenordnung zusammen; der größte Beitrag rührt von der Elektronenbewegung um die Kerne her, dann folgt ein Beitrag der Kernschwingungen, endlich die von den Kernrotationen erzeugten Anteile. Der Grund für die Möglichkeit einer solchen Ordnung liegt offensichtlich in der Größe der Masse der Kerne, verglichen mit der der Elektronen. Vom Standpunkte der älteren Quantentheorie, die die stationären Zustände mit Hilfe der klassischen Mechanik berechnet, ist dieser Gedanke von Born und Heisenberg[1]) durchgeführt worden; es wurde gezeigt, daß die aufgezählten Energieanteile als die Glieder wachsender Ordnung hinsichtlich des Verhältnisses $\sqrt{\frac{m}{M}}$ erscheinen, wo m die Elektronenmasse, M eine mittlere Kernmasse ist. Dabei traten aber Kernschwingungen und Rotationen in der gleichen (zweiten) Ordnung auf, was dem empirischen Befund (bei kleinen Rotationsquantenzahlen) widerspricht.

---

1) M. Born u. W. Heisenberg, Ann. d. Phys. 74. S. 1. 1924.

Hier soll die Frage vom Standpunkte der Quantenmechanik neu aufgenommen werden.[1] Dabei stellt sich heraus, daß man nicht nach $\sqrt[2]{\frac{m}{M}}$, sondern nach $\sqrt[4]{\frac{m}{M}}$ entwickeln muß, um die natürliche Reihenfolge der Energieanteile zu bekommen. Die Überlegungen werden überdies viel einfacher und durchsichtiger als die der älteren Theorie. Die Kernschwingungen entsprechen den Gliedern 2. Ordnung, die Rotationen denen 4. Ordnung in der Entwicklung der Energie, während die Glieder 1. und 3. Ordnung verschwinden. Das Ausfallen der Glieder 1. Ordnung hängt mit der Existenz einer „Gleichgewichtslage“ der Kerne zusammen, in der die Elektronenenergie bei ruhenden Kernen ein Minimum ist. Die Terme 4. Ordnung für die Rotationsbewegungen stellen eine Verallgemeinerung des bekannten Ansatzes von Kramers und Pauli[2]) dar, die das Verhalten einer Molekel durch das eines Kreisels mit eingebautem Schwungrad wiedergegeben haben. Um die Eigenfunktionen und damit die Übergangswahrscheinlichkeiten auch nur in nullter Näherung zu bestimmen, muß die Energieberechnung gerade bis zu den Gliedern 4. Ordnung (Rotationen) getrieben werden. Man erhält für die Wahrscheinlichkeiten gleichzeitiger Sprünge von Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen Ausdrücke, durch welche die von Franck[3]) entwickelten, von Condon[4]) ausgestalteten Vorstellungen eine präzise Fassung erhalten.

Die Näherungen von höherer als 4. Ordnung werden in der vorliegenden Arbeit nicht behandelt; sie würden den Koppelungen zwischen den drei Grundtypen der Bewegung entsprechen. Eine Durchrechnung dieser Effekte hätte nur Sinn bei gleichzeitiger Berücksichtigung aller Entartungen der Elektronenbewegung bei ruhenden Kernen, vor allem der Heisenbergschen Resonanzentartung infolge der Gleichheit der Elektronen (gegebenenfalls auch einiger Kerne) und bei zweiatomigen Molekeln der Entartung der Eigenrotation um die Kernverbindungslinie; auf diese verwickelten Betrachtungen soll hier verzichtet werden.

---

[1] Bei der Diskussion der Grundlagen dieser Arbeit hat uns Hr. Dr. P. Jordan durch wertvolle Bemerkungen unterstützt, wofür wir ihm unsern Dank zum Ausdruck bringen möchten.

[2] H. A. Kramers, Zeitschr. f. Phys. 13. S. 343. 1923; H. A. Kramers u. W. Pauli jr. 13. S. 351. 1923.

[3] J. Franck, Trans. Faraday Soc. 1925.

[4] E. Condon, Phys. Rev. 28. S. 1182. 1926; Proc. Nat. Acad. 13. S. 462. 1927.

Als Beispiel werden die zweiatomigen Molekeln näher betrachtet, und zwar nicht nur nach der allgemeinen Methode, sondern noch nach einer andern, bei der die Rotation durch Separation der Variabeln bereits in nullter Näherung berücksichtigt wird, ähnlich, wie es Born und Hückel[1]) in der älteren Quantentheorie gemacht haben.

§ 1. Bezeichnungen und Definitionen

Die Masse und die rechtwinkligen Koordinaten der Elektronen bezeichnen wir mit

$$m,\ x_k,\ y_k,\ z_k,$$

die der Kerne mit

$$M_l,\ X_l,\ Y_l,\ Z_l.$$

Ist M irgendein Mittelwert der M_l, so setzen wir

$$\varkappa = \sqrt[4]{\frac{m}{M}} \tag{1}$$

und

$$M_l = M\frac{1}{\mu_l} = \frac{m}{\varkappa^4 \mu_l}; \tag{2}$$

dann sind die μ_l reine Zahlen der Größenordnung 1. Die potentielle Energie des Systems sei

$$\left\{\begin{aligned} &U(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \ldots;\ X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \ldots) \\ &\qquad\qquad = U(x, X); \end{aligned}\right. \tag{3}$$

hier, wie überall im folgenden, werden wir durch x die Gesamtheit der Elektronenkoordinaten, durch X die der Kernkoordinaten darstellen. Die Funktion U hängt nur von der relativen Lage der Partikeln ab; doch machen wir von ihrer speziellen Formen (Coulombsches Gesetz) keinen Gebrauch. Der kinetischen Energie der Elektronen entspricht der Operator

$$T_E = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum_x \sum_k \frac{\partial^2}{\partial x_k^2}, \tag{4}$$

---

1) M. Born u. E. Hückel, Phys. Ztschr. 24. S. 1. 1923.

wobei das Zeichen $\sum_x$ die Summe über Glieder bedeutet, die aus dem angeschriebenen durch zyklische Vertauschung von x, y, z hervorgehen.

Die kinetische Energie der Kerne ist

$$T_K = -\varkappa^4 \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_x \sum_l \mu_l \frac{\partial^2}{\partial X_l^2}. \tag{5}$$

Die Gesamtenergie entspricht dem Operator

$$H = H_0 + \varkappa^4 H_1, \tag{6}$$

wo

$$\left\{\begin{aligned} T_E + U &= H_0\left(x, \frac{\partial}{\partial x}; X\right), \\ T_K &= \varkappa^4 H_1\left(\frac{\partial}{\partial X}\right) \end{aligned}\right. \tag{7}$$

gesetzt ist.

Wir führen nun statt der rechtwinkligen Kernkoordinaten neue ein, nämlich $3N-6$ Funktionen

$$\xi_l = \xi_l(X), \tag{8}$$

die die *relative* Lage der Kerne zueinander festlegen, und 6 Funktionen

$$\vartheta_l = \vartheta_l(X), \tag{9}$$

die die Lage der Kernkonfiguration im Raume bestimmen. Man kann das in symmetrischer Weise etwa so machen, daß man die rechtwinkligen Koordinaten $\mathfrak{x}_l, \mathfrak{y}_l, \mathfrak{z}_l$ der Kerne bezüglich der instantanen Hauptträgheitsachsen einführt; zwischen diesen bestehen dann die 6 Gleichungen

$$\sum_l M_l \mathfrak{x}_l = 0, \ldots \qquad \sum_l M_l \mathfrak{y}_l \mathfrak{z}_l = 0, \ldots$$

Man kann die $\mathfrak{x}_l, \ldots$ also durch $3N-6$ unabhängige Parameter $\xi_1, \xi_2, \ldots$ ausdrücken:

$$\mathfrak{x}_l = \mathfrak{x}_l(\xi), \ldots$$

Sodann bestehen zwischen den ursprünglichen und den neuen Koordinaten Transformationsgleichungen der Form

$$X_l = X_0 + \sum_y \alpha_{xy}(\vartheta, \varphi, \psi)\, \mathfrak{y}_l(\xi); \tag{10}$$

X_0, Y_0, Z_0 sind die Schwerpunktskoordinaten und die α_{xy} die Koeffizienten der orthogonalen Drehungsmatrix, also bekannte Funktionen der Eulerschen Winkel ϑ, φ, ψ. Die Größen

X_0, Y_0, Z_0, ϑ, φ, ψ sind die in (9) mit ϑ_i bezeichneten Funktionen. Durch (10) sind die X_l als Funktionen der ϑ_i, ξ_i bestimmt; durch Auflösen bekommt man die Ausdrücke (8) und (9).[1]

Durch diese Transformation wird die Energie H natürlich nicht in Anteile der Translation, Rotation und Relativbewegung der Kerne separiert. Wohl aber kann man H_1 in 3 Teile spalten, die sich im folgenden charakteristisch verschieden verhalten werden:

$$H_1 = H_{\xi\xi} + H_{\xi\vartheta} + H_{\vartheta\vartheta}, \tag{11}$$

$H_{\xi\xi}$ ist homogen linear in den $\frac{\partial^2}{\partial\xi_i\,\partial\xi_j}$; $H_{\xi\vartheta}$ enthält die $\frac{\partial}{\partial\xi_i}$; $H_{\vartheta\vartheta}$ ist von allen Ableitungen nach den ξ_i frei. Man kann über diese Operatoren noch einige allgemeine Aussagen machen. Wendet man den ganzen Operator H_1 auf irgendeine Funktion $f(\xi)$ der relativen Kernkoordinaten ξ_i an, so muß die entstehende Größe $H_1 f(\xi)$ von der Lage im Raume, also von den ϑ_i, unabhängig sein. Insbesondere können in $H_{\xi\xi}$ die Koeffizienten der $\frac{\partial^2}{\partial\xi_i\,\partial\xi_j}$ nicht von den ϑ_i abhängen. Dagegen kommen in $H_{\xi\vartheta}$ neben den $\frac{\partial}{\partial\xi_i}$ die ξ_i, ϑ_i und $\frac{\partial}{\partial\vartheta_i}$, in $H_{\vartheta\vartheta}$ neben den $\frac{\partial^2}{\partial\vartheta_i\,\partial\vartheta_j}$ die $\frac{\partial}{\partial\vartheta_j}$, ξ_i, ϑ_i vor.

Für zweiatomige Molekeln werden wir diese Operatorfunktionen explizite angeben.

Das zu lösende mechanische Problem lautet

$$(H_0 + \varkappa^4 H_1 - W)\,\psi = 0. \tag{12}$$

Wir werden zeigen, daß diejenige Lösung, welche einer Vereinigung der Kerne und Elektronen zu einer stabilen Molekel entspricht, durch Potenzentwicklung nach $\varkappa$ gewonnen werden kann.

§ 2. Elektronenbewegung bei festen Kernen

Setzt man in (12) $\varkappa = 0$, so bekommt man eine Differentialgleichung für die x_k allein, in der die X_l als Parameter vorkommen:

---

[1] Daß diese Auflösung im allgemeinen auf mehrdeutige Funktionen führen wird, spielt hier keine Rolle, ist aber physikalisch von Wichtigkeit; vgl. F. Hund, Ztschr. f. Phys. 43. S. 805. 1927.

$$\left\{H_0\left(x, \frac{\partial}{\partial x}; X\right) - W\right\}\psi = 0. \tag{13}$$

Sie stellt offenbar die Bewegung der Elektronen bei festgehaltenen Kernen dar. Wir nehmen an, daß dieses Eigenwertproblem gelöst sei. Die Eigenwerte hängen nur von den Verbindungen ξ_l der X_l ab; denn man kann das Koordinatensystem mit dem System der Hauptträgheitsachsen zusammenfallen lassen, wobei die $X_l = \mathfrak{x}_l(\xi)$ werden. In diesem Achsensystem sind auch die Eigenfunktionen außer von den x_k nur von den ξ_l abhängig; transformiert man aber auf beliebige raumfeste Achsen zurück, so treten daneben auch noch die ϑ_l auf.

Wir bezeichnen den n-ten Eigenwert und die zugehörige normierte Eigenfunktion mit

$$W = V_n(\xi), \quad \psi = \varphi_n(x; \xi, \vartheta), \tag{14}$$

so daß die Identität

$$\left\{H_0\left(x, \frac{\partial}{\partial x}; \xi, \vartheta\right) - V_n(\xi)\right\}\varphi_n(x; \xi, \vartheta) = 0 \tag{15}$$

gilt. Dabei nehmen wir an, daß V_n ein *einfacher* Eigenwert ist. Tatsächlich wird dies nie der Fall sein, weil wegen der Gleichheit der Elektronen die von **Heisenberg** und **Dirac** entdeckte Resonanzentartung eintritt, bei zweiatomigen Molekeln überdies noch eine Entartung des Drehimpulses um die Achse. Aber da es sich uns hier nur um die Systematik des Näherungsverfahrens handelt, wollen wir von diesen Entartungen absehen. Ihre Berücksichtigung würde auf Säkulargleichungen in den höheren Näherungen führen.

Das wichtigste Ziel unserer Untersuchung ist der Nachweis, daß die Funktion $V_n(\xi)$ bei Bewegungen der Kerne die Rolle der potentiellen Energie spielt. Hierzu sind einige Hilfsformeln nötig, die wir jetzt ableiten wollen. Es handelt sich darum, zu zeigen, daß die Matrix, die zu den Ableitnngen des Operators $H_0\left(x, \frac{\partial}{\partial x}; \xi, \vartheta\right)$ nach den ξ_l $\left(\text{also bei festgehaltenen } x, \frac{\partial}{\partial x}\right)$ gehört, auf die Ableitungen der Funktion $V_n(\xi)$ zurückgeführt werden kann.

Statt die Ableitungen nach den ξ_l direkt zu bilden, ersetzen wir überall ξ_l durch $\xi_l + \varkappa\zeta_l$ und differenzieren nach $\varkappa$;

der Koeffizient einer Potenz von $\varkappa$ ist dann ein homogenes Polynom der ζ_i, dessen Koeffizienten die Ableitungen nach den ξ_i sind. So schreiben wir

$$V_n(\xi + \varkappa\zeta) = V_n^0 + \varkappa V_n^{(1)} + \varkappa^2 V_n^{(2)} + \dots, \tag{16}$$

wo

$$\left\{\begin{array}{l} \text{a) } V_n^{(0)} = V_n(\xi), \\ \text{b) } V_n^{(1)} = \sum\limits_i \zeta_i \dfrac{\partial V_n}{\partial \xi_i}, \\ \text{c) } V_n^{(2)} = \dfrac{1}{2} \sum\limits_{ij} \zeta_i \zeta_j \dfrac{\partial^2 V_n}{\partial \xi_i \partial \xi_j}, \\ \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \end{array}\right. \tag{17}$$

und in entsprechender Weise

$$\left\{\begin{array}{l} H_0 = H_0^0 + \varkappa H_0^{(1)} + \varkappa^2 H_0^{(2)} + \dots, \\ \varphi_n = \varphi_n^0 + \varkappa \varphi_n^{(1)} + \varkappa^2 \varphi_n^{(2)} + \dots. \end{array}\right. \tag{18}$$

Man kann nun die Größen $\varphi_n^{(1)}$, $\varphi_n^{(2)}$ nach den Eigenfunktionen $\varphi_n^0(x;\, \xi, \vartheta)$ entwickeln; wir setzen:

$$\left\{\begin{array}{l} \text{a) } \varphi_n^{(1)} = \sum\limits_{n'} u_{nn'}^{(1)} \varphi_{n'}^0, \\ \text{b) } \varphi_n^{(2)} = \sum\limits_{n'} u_{nn'}^{(2)} \varphi_{n'}^0, \\ \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \end{array}\right. \tag{19}$$

Dabei ist $u_{nn'}^{(r)}$ ein homogenes Polynom r-ten Grades in den ζ_i, z. B.[1]

$$\left\{\begin{array}{l} u_{nn'}^{(1)} = \sum\limits_i \zeta_i \displaystyle\int \overline{\varphi_{n'}^0} \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \xi_i}\, dx, \\ u_{nn'}^{(2)} = \dfrac{1}{2} \sum\limits_{ij} \zeta_i \zeta_j \displaystyle\int \overline{\varphi_{n'}^0} \frac{\partial^2 \varphi_n^0}{\partial \xi_i \partial \xi_j}\, dx. \end{array}\right. \tag{20}$$

Die hier auftretenden Integrale, in denen dx das Volumenelement im Konfigurationsraum der Elektronen bedeutet, sind von der Orientierung des Kernsystems im Raume, also von den ϑ_i, unabhängig; man kann sie etwa im System der Hauptträgheitsachsen auswerten.

Ist nun F irgendein auf die x_i wirkender Operator, so wollen wir

$$\int \overline{\varphi_{n'}^0}\, F\, \varphi_n^{(r)}\, dx = F_{nn'}^{(r)}, \tag{21}$$

---

[1] $\bar{z}$ ist die zu z konjugiert komplexe Zahl.

das Matrixelement r-ter Ordnung von F nennen. Für $r = 0$ geht es in das gewöhnliche Matrixelement

$$F^0_{nn'} = F_{nn'} = \int \overline{\varphi^0_{n'}}\, F \varphi_n^0\, dx \tag{22}$$

über. Allgemein ist nach (19):

$$F^{(r)}_{nn'} = \sum_{n''} u^{(r)}_{nn''} F_{n''n'} \,. \tag{23}$$

Nun folgt aus (15) für $\varkappa = 0$

$$\left(H_0^0 - V_n^0\right)^{(r)}_{nn'} = u^{(r)}_{nn'}\left(V^0_{n'} - V_n^0\right). \tag{24}$$

Ferner ergeben sich durch Einsetzen der Reihen (16) und (18) in (15) zunächst die Identitäten:

$$(25)\left\{\begin{aligned} &\text{a) } (H_0^0 - V_n^0)\,\varphi_n^{(1)} + (H_0^{(1)} - V_n^{(1)})\,\varphi_n^0 = 0\,,\\ &\text{b) } (H_0^0 - V_n^0)\,\varphi_n^{(2)} + (H_0^{(1)} - V_n^{(1)})\,\varphi_n^{(1)}\\ &\qquad\qquad + (H_0^{(2)} - V_n^{(2)})\,\varphi_n^0 = 0\,,\\ &\quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \end{aligned}\right.$$

Multipliziert man diese mit $\overline{\varphi^0_{n'}}$ und integriert über die x_ι, so erhält man mit Rücksicht auf (24):

$$(26)\left\{\begin{aligned} &\text{a) } u^{(1)}_{nn'}\,(V^0_{n'} - V_n^0) + (H_0^{(1)})_{nn'} - V_n^{(1)}\,\delta_{nn'} = 0\,,\\ &\text{b) } u^{(2)}_{nn'}\,(V^0_{n'} - V_n^0) + (H_0^{(1)} - V_n^{(1)})_{nn'}\\ &\qquad\qquad + (H_0^{(2)})_{nn'} - V_n^{(2)}\,\delta_{nn'} = 0\,,\\ &\quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \end{aligned}\right.$$

Hieraus kann man der Reihe nach $(H_0^{(1)})_{nn'}$, $(H_0^{(2)})_{nn'}$, ... berechnen, d. h. die Matrixelemente $\left(\frac{\partial H_0}{\partial \xi_i}\right)_{nn'}$, $\left(\frac{\partial^2 H_0}{\partial \xi_i\, \partial \xi_j}\right)_{nn'}$, ... Von diesen Formeln werden wir nachher Gebrauch machen.[1]

§ 3. Aufstellung der Näherungsgleichungen

Eine beliebige Konfiguration von Elektronen und Kernen läßt sich natürlich nicht mit einem allgemeinen Näherungsverfahren behandeln. Wir wollen hier nur diejenigen Zustände ins Auge fassen, die einer stabilen Molekel entsprechen. Daher stellen wir folgende Frage an die Spitze:

---

[1] Das klassische Analogon zu der einfachsten Folgerung dieser Formeln, nämlich der aus (26a) für $n = n'$ folgenden Identität $(H_0^{(1)})_{nn} = V_n^{(1)}$ findet sich bei W. Pauli, Ann. d. Phys. 68. S. 177. 1922; vgl. insbesondere § 4, Formel (11).

Gibt es ein Wertsystem der relativen Kernkoordinaten ξ_i von der Art, daß die Eigenfunktionen ψ_n des Energieoperators (6), soweit sie von den ξ_i abhängen, nur in einer kleinen Nachbarschaft dieses Wertsystems merklich von Null verschiedene Werte haben?

Diese wellenmechanische Forderung entspricht offenbar der klassischen Bedingung, daß die Kerne nur kleine Schwingungen um eine Gleichgewichtslage ausführen; denn $|\psi_n|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, bei gegebener Energie eine bestimmte Konfiguration anzutreffen.

Als ungestörtes System betrachten wir also die Elektronenbewegung für eine zunächst beliebig, aber fest gewählte Kernkonfiguration ξ_i. Sodann entwickeln wir alle Größen nach kleinen Abweichungen von ξ_i, die wir mit $\varkappa\zeta_i$ bezeichnen; wir setzen damit voraus, daß der „Schwingungsbereich" mit $\varkappa$ gegen Null geht, eine Annahme, die erst durch den Erfolg gerechtfertigt werden kann.

Sodann haben wir wie in § 2, (18) die Entwicklung

$$H_0\left(x, \frac{\partial}{\partial x}; \xi + \varkappa\zeta, \vartheta\right) = H_0{}^0 + \varkappa H_0{}^{(1)} + \varkappa^2 H_0{}^{(2)} + \dots, \tag{27}$$

wo

$$\left\{\begin{array}{l} \text{a)}\quad H_0{}^0 = H_0\left(x, \dfrac{\partial}{\partial x}; \xi\right), \\ \text{b)}\quad H_0{}^{(1)} = \sum\limits_i \zeta_i \dfrac{\partial H_0}{\partial \xi_i}, \\ \text{c)}\quad H_0{}^{(2)} = \dfrac{1}{2} \sum\limits_{ij} \zeta_i \zeta_j \dfrac{\partial^2 H_0}{\partial \xi_i \partial \xi_j}, \\ \quad\dots\dots\dots\dots\dots \end{array}\right. \tag{28}$$

und nach (11) wegen $\frac{\partial}{\partial \xi} = \frac{1}{\varkappa}\frac{\partial}{\partial \zeta}$:

$$\left\{\begin{aligned} &\varkappa^4 H_1\left(X, \frac{\partial}{\partial X}\right) = \varkappa^4\left(\frac{1}{\varkappa^2} H_{\zeta\zeta} + \frac{1}{\varkappa} H_{\zeta\vartheta} + H_{\vartheta\vartheta}\right) \\ &= \varkappa^2 H^0_{\zeta\zeta} + \varkappa^3 (H^0_{\zeta\vartheta} + H^{(1)}_{\zeta\zeta}) + \varkappa^4 (H^0_{\vartheta\vartheta} + H^{(1)}_{\zeta\vartheta} + H^{(2)}_{\zeta\zeta}) + \dots\end{aligned}\right. \tag{29}$$

wo

$$\left\{\begin{array}{l} \text{a)}\quad H^0_{\zeta\zeta} = H^0_{\zeta\zeta}\left(\xi, \dfrac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j}\right), \\ \text{b)}\quad H^{(1)}_{\zeta\zeta} = \sum\limits_i \zeta_i \dfrac{\partial H^0_{\zeta\zeta}}{\partial \xi_i}, \\ \quad\dots\dots\dots\dots \end{array}\right. \tag{30}$$

$$(31)\quad \begin{cases} \text{a)}\ H^0_{\zeta\vartheta} = H^0_{\zeta\vartheta}\left(\xi,\ \vartheta,\ \dfrac{\partial}{\partial\zeta},\ \dfrac{\partial}{\partial\vartheta}\right), \\ \text{b)}\ H^{(1)}_{\zeta\vartheta} = \sum\limits_i \zeta_i \dfrac{\partial H^0_{\zeta\vartheta}}{\partial\xi_i}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

$$(32)\quad \begin{cases} \text{a)}\ H^0_{\vartheta\vartheta} = H^0_{\vartheta\vartheta}\left(\xi,\ \vartheta,\ \dfrac{\partial^2}{\partial\vartheta_i\,\partial\vartheta_j}\right), \\ \text{b)}\ H^{(1)}_{\vartheta\vartheta} = \sum\limits_i \zeta_i \dfrac{\partial^2 H^0_{\vartheta\vartheta}}{\partial\xi_i}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Die Argumente ξ_i sind von jetzt an als Konstante zu betrachten.

Der gesamte Energieoperator wird also:

$$(33)\quad \begin{cases} H = H_0{}^0 + \varkappa H_0{}^{(1)} + \varkappa^2 (H_0{}^{(2)} + H^0_{\zeta\zeta}) \\ \qquad + \varkappa^3 (H_0{}^{(3)} + H^0_{\zeta\vartheta} + H^{(1)}_{\zeta\zeta}) \\ \qquad + \varkappa^4 (H_0{}^{(4)} + H^0_{\vartheta\vartheta} + H^{(1)}_{\zeta\vartheta} + H^{(2)}_{\zeta\zeta}) + \ldots \end{cases}$$

Die folgenden Glieder haben alle dieselbe Form und entstehen aus dem Gliede mit $\varkappa^4$ der Reihe nach durch Erhöhung der oberen Indizes um 1.

Wir entwickeln nun auch die gesuchte Eigenfunktion und den Energieparameter nach $\varkappa$:

$$(34)\quad \begin{cases} \psi = \psi^0 + \varkappa\,\psi^{(1)} + \varkappa^2\,\psi^{(2)} + \ldots, \\ W = W^0 + \varkappa\,W^{(1)} + \varkappa^2\,W^{(2)} + \ldots. \end{cases}$$

Dann erhalten wir folgende Näherungsgleichungen:

$$(35)\quad \begin{cases} \text{a)}\ (H_0{}^0 - W^0)\,\psi^0 = 0, \\ \text{b)}\ (H_0{}^0 - W^0)\,\psi^{(1)} = (W^{(1)} - H_0{}^{(1)})\,\psi^0, \\ \text{c)}\ (H_0{}^0 - W^0)\,\psi^{(2)} = (W^{(2)} - H_0{}^{(2)} - H^0_{\zeta\zeta})\,\psi^0 \\ \qquad + (W^{(1)} - H_0{}^{(1)})\,\psi^{(1)}, \\ \text{d)}\ (H_0{}^0 - W^0)\,\psi^{(3)} = (W^{(3)} - H_0{}^{(3)} - H^0_{\zeta\vartheta} - H^{(1)}_{\zeta\zeta})\,\psi^0 \\ \qquad + (W^{(2)} - H_0{}^{(2)} - H^0_{\zeta\zeta})\,\psi^{(1)} + (W^{(1)} - H_0{}^{(1)})\,\psi^{(2)}, \\ \text{e)}\ (H_0{}^0 - W^0)\,\psi^{(4)} = (W^{(4)} - H_0{}^{(4)} - H^0_{\vartheta\vartheta} - H^{(1)}_{\zeta\vartheta} - H^{(2)}_{\zeta\zeta})\,\psi^0 \\ \qquad + (W^{(3)} - H_0{}^{(3)} - H^0_{\zeta\vartheta} - H^{(1)}_{\zeta\zeta})\,\psi^{(1)} \\ \qquad + (W^{(2)} - H_0{}^{(2)} - H^0_{\zeta\zeta})\,\psi^{(2)} + (W^{(1)} - H_0{}^{(1)})\,\psi^{(3)}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

§ 4. Lösung der Näherungsgleichungen nullter und erster Ordnung: Kerngleichgewicht

Die Gleichung nullter Näherung (35a) stellt die in § 2 diskutierte Elektronenbewegung bei festen Kernen dar. Aus der in § 2 eingeführten, zum Eigenwert $V_n^0 = V_n(\xi)$ gehörigen *normierten* Eigenlösung $\varphi_n^0(x;\ \xi,\ \vartheta)$ erhält man die allgemeine Lösung in der Form

$$\psi_n^0 = \chi_n^0(\zeta,\ \vartheta)\,\varphi_n^0(x;\ \xi,\ \vartheta), \tag{36}$$

wo χ_n^0 eine zunächst willkürliche Funktion der Argumente ζ_i, ϑ_j ist; diese muß man zur Verfügung haben, um die Lösbarkeit der folgenden Näherungsgleichungen zu erreichen.

Die folgende Näherungsgleichung (35b)

$$(H_0^0 - W_n^0)\,\psi_n^{(1)} = (W_n^{(1)} - H_0^{(1)})\,\psi_n^0 \tag{37}$$

ist nämlich nur lösbar, wenn die rechte Seite auf ψ_n^0 (bezüglich der Elektronenkoordinaten x_i) orthogonal[1]) ist. Das gibt die Bedingung

$$\{(H_0^{(1)})_{nn} - W^{(1)}\}\,\chi_n^0(\zeta,\ \vartheta) = 0, \tag{38}$$

wo $(H_0^{(1)})_{nn}$ das Diagonalelement des Operators $H_0^{(1)}$ bezüglich der x_i, also nach (28b) eine homogene lineare Funktion der ζ_i ist. Diese soll nun nach (38) konstant sein, da $\chi_n^0(\zeta,\ \vartheta)$ nicht identisch verschwinden kann, ohne daß dasselbe für ψ_n^0 gilt. Daraus folgt

$$W^{(1)} = 0, \quad (H_0^{(1)})_{nn} = 0. \tag{39}$$

Nach (26a) und (17) ist aber

$$(H_0^{(1)})_{nn} = V_n^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial V_n}{\partial \xi_i}.$$

Also erhält man:

$$\frac{\partial V_n}{\partial \xi_i} = 0. \tag{40}$$

Die Fortsetzbarkeit unseres Näherungsverfahrens verlangt demnach, daß die relativen Kernkoordinaten ξ_i nicht beliebig gewählt werden dürfen, sondern einem Extremwert der Elektronenenergie $V_n(\xi)$ entsprechen müssen. Die Existenz eines solchen ist also die Bedingung für die Möglichkeit der Existenz der Molekel, ein Satz, der gewöhnlich als selbstverständlich richtig angenommen wird. Wir werden nachher zeigen, daß es sich notwendig um ein Minimum handeln muß.

---

[1]) Wir definieren die Orthogonalität zweier Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ durch $\int \overline{f(x)}\, g(x)\, dx = 0$.

Die Funktion $\chi_n^0(\zeta, \vartheta)$ bleibt zunächst unbestimmt. Setzt man in (37) $W_n^0 = V_n(\xi) = V_n^0$, $W_n^{(1)} = 0$ und $\psi_n^0 = \chi_n^0 \varphi_n^0$ ein, so erhält man für $\psi_n^{(1)}$ die Bestimmungsgleichung

(41) $$(H_0^0 - V_n^0)\psi_n^{(1)} = -H_0^{(1)}\varphi_n^0 \chi_n^0 .$$

Eine Lösung dieser ist nach (25a)

$$\psi_n^{(1)} = \chi_n^0 \varphi_n^{(1)},$$

wo $\varphi_n^{(1)}$ die durch (18) definierte Funktion (19a) ist. Die allgemeine Lösung erhält man daraus durch Addition einer Lösung φ_n^0 der homogenen Gleichung mit dem zunächst unbestimmten Faktor $\chi_n^{(1)}(\xi, \vartheta)$:

(42) $$\psi_n^{(1)} = \chi_n^0 \varphi_n^{(1)} + \chi_n^{(1)} \varphi_n^0 .$$

§ 5. Lösung der Näherungsgleichungen zweiter und dritter Ordnung: Kernschwingungen

Wir gelangen nun zur Näherungsgleichung (35c), die nach Einsetzen der bereits gefundenen Lösungen der niederen Näherungen so lautet:

(43) $$\left\{ \begin{aligned} (H_0^0 - V_n^0)\psi_n^{(2)} = {} & (W_n^{(2)} - H_0^{(2)} - H_{\zeta\zeta}^0)\chi_n^0 \varphi_n^0 \\ & - H_0^{(1)}(\chi_n^0 \varphi_n^{(1)} + \chi_n^{(1)} \varphi_n^0). \end{aligned} \right.$$

Damit diese lösbar ist, muß wiederum die rechte Seite auf φ_n^0 orthogonal sein; das liefert mit den in § 2 eingeführten Bezeichnungen wegen (39):

$$\{(H_0^{(2)} + H_{\zeta\zeta}^0)_{nn} + (H_0^{(1)})_{nn}^{(1)} - W_n^{(2)}\}\chi_n^0 = 0 .$$

Nun folgt aber aus (26b) für $V_n^{(1)} = 0$:

(44) $$(H_0^{(2)})_{nn} + (H_0^{(1)})_{nn}^{(1)} = V_n^{(2)} .$$

Da ferner $H_{\zeta\zeta}^0$ nach (30a) von den x_k gar nicht abhängt, so erhalten wir:

(45) $$\{H_{\zeta\zeta}^0 + V_n^{(2)} - W_n^{(2)}\}\chi_n^0 = 0 .$$

Beachtet man hier die durch (17c), (30a) gegebene Bedeutung von $H_{\zeta\zeta}^0$ und $V_n^{(2)}$, so sieht man, daß (45) die Gleichung der harmonischen Kernschwingungen darstellt:

(46) $$\left\{ H_{\zeta\zeta}^0\left(\xi, \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j}\right) + \frac{1}{2}\sum_{ij} \zeta_i \zeta_j \frac{\partial^2 V_n}{\partial \xi_i \partial \xi_j} - W_n^{(2)} \right\} \chi_n = 0 .$$

Diese Gleichung zeigt, daß die Funktion $V_n(\xi)$ tatsächlich bis zu Gliedern 2. Ordnung die Rolle der potentiellen Energie der Kerne spielt. Für die Existenz einer stabilen Molekel ergibt sich nun die weitere Bedingung, daß der durch (40) bestimmte Extremalwert von $V_n(\xi)$ ein Minimum sein muß; denn die quadratische Form $V_n^{(2)}$ muß positiv definit sein, damit alle Freiheitsgrade ζ_i stabil und Schwingungen um die Gleichgewichtslage möglich sind. Bekanntlich ist die Schwingungsgleichung (46) durch eine lineare Transformation der ζ_i auf „Normalkoordinaten“ η_i separierbar. Ist $\sigma_{ns}^0(\zeta)$ die zum Eigenwert $W_{ns}^{(2)}$ gehörige normierte Eigenlösung von (46), so ist die allgemeine Lösung

$$(47)\quad \begin{cases} \text{a)}\ W^{(2)} = W_{ns}^{(2)}, \quad \chi_n{}^0 = \chi_{ns}^0, \quad \text{wo} \\ \text{b)}\ \chi_{ns}^0 = \varrho_{ns}(\vartheta)\,\sigma_{ns}^0(\zeta). \end{cases}$$

Der Index s soll also die Quantenzahlen der Kernschwingungen zusammenfassen. $\varrho_{ns}^0(\vartheta)$ ist eine zunächst unbestimmte Funktion der ϑ_i, deren Einführung für die Fortsetzbarkeit des Verfahrens notwendig ist.

Bekanntlich ist $\sigma_{ns}^0(\zeta)$ eine lineare Kombination von Produkten Hermitescher Orthogonalfunktionen der einzelnen Normalkoordinaten η_i; diese Funktionen haben die Eigenschaft, außerhalb des Gebietes der Librationsgrenzen der klassischen Mechanik sehr schnell (exponentiell) gegen Null abzufallen. Damit ist nachträglich unser Ansatz $(\xi + \varkappa\zeta)$ gerechtfertigt, indem es sich zeigt, daß er tatsächlich auf Lösungen führt, die in bezug auf die ξ-Oszillationen in Grenzen bleiben, die mit $\varkappa$ verschwinden. Wir benutzen von den Hermiteschen Orthogonalfunktionen ferner die Eigenschaft, daß sie entweder gerade oder ungerade Funktionen ihres Arguments sind.

Ist Φ irgendein auf die ζ_i wirkender Operator, so können wir die zugehörige Matrix

$$(48)\qquad \Phi_{\substack{nn'\\ss'}} = \int \overline{\sigma_{n's'}^0}\,\Phi\,\sigma_{ns}^0\,d\zeta$$

bilden, wo $d\zeta$ das Volumenelement im Raume der ζ_i ist.

Um die Gleichung (43) zu lösen, setzen wir auf der rechten Seite nach (45)

$$(W_{ns}^{(2)} - H_{\zeta\zeta}^0)\chi_{ns}^0 = V_n^{(2)}\chi_{ns}^0$$

ein; dann lautet (43)

$$(49)\quad \begin{cases} (H_0^{\,0} - V_n^{\,0})\,\psi_n^{(2)} \\ \quad = (V_n^{(2)} - H_0^{(2)})\,\chi_{ns}^0\,\varphi_n^{\,0} - H_0^{(1)}(\chi_{ns}^0\,\varphi_n^{(1)} + \chi_{ns}^{(1)}\,\varphi_n^{\,0}). \end{cases}$$

Ihre allgemeine Lösung ist

$$(50)\qquad \psi_n^{(2)} = \chi_{ns}^0\,\varphi_n^{(2)} + \chi_{ns}^{(1)}\,\varphi_n^{(1)} + \chi_{ns}^{(2)}\,\varphi_n^{\,0},$$

wo $\chi_{ns}^{(2)}$ eine neue unbestimmte Funktion der ζ_i, ϑ_j bedeutet; man überzeugt sich davon leicht auf Grund der Identitäten (25).

Nun gehen wir zur Untersuchung der Näherungsgleichung 3. Ordnung (35d) über, die nach Einsetzen der bereits bestimmten Größen so lautet:

$$(51)\quad \begin{cases} (H_0^{\,0} - V_n^{\,0})\,\psi_n^{(3)} = (W^{(3)} - H_0^{(3)} - H_{\zeta\vartheta}^0 - H_{\zeta\zeta}^{(1)})\,\chi_{ns}^0\,\varphi_n^{\,0} \\ \qquad + (W_{ns}^{(2)} - H_0^{(2)} - H_{\zeta\zeta}^0)(\chi_{ns}^0\,\varphi_n^{(1)} + \chi_{ns}^{(1)}\,\varphi_n^{\,0}) \\ \qquad - H_0^{(1)}(\chi_{ns}^0\,\varphi_n^{(2)} + \chi_{ns}^{(1)}\,\varphi_n^{(1)} + \chi_{ns}^{(2)}\,\varphi_n^{\,0}). \end{cases}$$

Die rechte Seite können wir uns nach den $\varphi_n^{\,0}$ entwickelt denken; wir schreiben

$$(52)\qquad (H_0^{\,0} - V_n^{\,0})\,\psi_n^{(3)} = W^{(3)}\chi_{ns}^0\,\varphi_n^{\,0} - \sum_{n'} F_{nn'}^{(3)}\,\varphi_{n'}^0,$$

wo

$$(53)\qquad F_{nn'}^{(3)} = F_{nn'}^{(3,1)}\,\chi_{ns}^{(2)} + F_{nn'}^{(3,2)}\,\chi_{ns}^{(1)} + F_{nn'}^{(3,3)}\,\chi_{ns}^0;$$

dabei sind die F Operatoren nach ζ und ϑ, und zwar

$$(54)\quad \begin{cases} \text{a)}\ F_{nn'}^{(3,1)} = (H_0^{(1)})_{nn'} \\ \text{b)}\ F_{nn'}^{(3,2)} = \left(H_{\zeta\zeta}^0 - H_0^{(2)} - W_{ns}^{(2)}\right)_{nn'} + (H_0^{(1)})_{nn'}^{(1)}, \end{cases}$$

während wir von $F_{nn'}^{(3,3)}$ nur so viel auszusagen haben, daß es eine homogene Funktion 3. Grades der ζ_i und der $\frac{\partial}{\partial \zeta_i}$ ist.

Damit (52) lösbar ist, muß

$$W^{(3)}\chi_{ns}^0 - F_{nn}^{(3)} = 0$$

sein; wegen (53) und (54a) bedeutet das

$$(55)\qquad F_{nn}^{(3,2)}\,\chi_{ns}^{(1)} = (W^{(3)} - F_{nn}^{(3,3)})\,\chi_{ns}^0,$$

wo nach (54b) und (44)

$$F_{nn}^{(3,2)} = H_{\zeta\zeta}^0 - V_n^{(2)} - W_{ns}^{(2)}$$

ist. (55) ist also die zur Schwingungsgleichung (45) gehörende inhomogene Gleichung; da (45) die zum Eigenwert $W_{ns}^{(2)}$ gehörige normierte Lösung σ_{ns}^{0} hat, so ist (55) nur lösbar, wenn die mit $\overline{\sigma_{ns}^{0}}$ multiplizierte rechte Seite ein verschwindendes Integral über den ζ-Raum hat. Das gibt wegen (47b) eine Differentialgleichung für $\varrho_{ns}^{0}(\vartheta)$:

$$\left(F_{\substack{nn\\ss}}^{(3,3)} - W^{(3)}\right) \varrho_{ns}^{0} = 0.$$

Aber da, wie wir sahen, $F_{nn}^{(3,3)}$ ungerade in den ζ_i und $\frac{\partial}{\partial \zeta_i}$ ist, so muß das Diagonalelement der zugehörigen ζ-Matrix verschwinden. Denn transformiert man auf die Normalkoordinaten η_i, so wird σ_{ns}^{0} eine Summe von Produkten Hermitescher Orthogonalfunktionen, $F_{nn}^{(3,3)}$ ein Polynom ungerader Ordnung in den η_i und $\frac{\partial}{\partial \eta_i}$, so daß jedes Glied mindestens eines der η_i oder $\frac{\partial}{\partial \eta_i}$ in ungerader Potenz enthält; daher verschwindet bei der ζ-Matrixbildung jedes Glied einzeln. Es folgt also

$$W^{(3)} = 0, \tag{56}$$

und ϱ_{ns}^{0} bleibt vorläufig weiter unbestimmt.

Nunmehr läßt sich (55) lösen:

$$\chi_{ns}^{(1)} = S_{ns}^{(1)} \varrho_{ns}^{0}, \tag{57}$$

wo $S_{ns}^{(1)}$ folgender Operator bezüglich der ϑ_i ist:

$$S_{ns}^{(1)} = \sum_{s'}{}' \frac{F_{\substack{nn\\ss'}}^{(3,3)} \sigma_{ns'}^{0}}{W_{ns}^{(2)} - W_{ns'}^{(2)}}. \tag{58}$$

Endlich wird die Lösung von (52)

$$\psi_{n}^{(3)} = \sum_{n'}{}' \frac{F_{nn'}^{(3)} \varphi_{n'}^{0}}{V_{n}^{0} - V_{n'}^{0}}, \tag{59}$$

und das hat nach (58) die Form

$$\psi_{n}^{(3)} = \sum_{n'}{}' \left(G_{nn'}^{(3,1)} \chi_{ns}^{(2)} \varphi_{n'}^{0} + G_{nn'}^{(3,2)} \chi_{ns}^{(1)} \varphi_{n'}^{0} + G_{nn'}^{(3,3)} \chi_{ns}^{0} \varphi_{n'}^{0}\right), \tag{60}$$

wo

$$G_{nn'}^{(3,2)} = \frac{F_{nn'}^{(3,2)}}{V_n^0 - V_{n'}^0} \tag{61}$$

gesetzt ist. Nach (54) ist $G_{nn'}^{(3,1)}$ eine Zahl, $G_{nn'}^{(3,2)}$ ein Differentialoperator bezüglich der ζ_i, $G_{nn'}^{(3,3)}$ ein Operator begüglich der ζ_i und ϑ_f.

Nach § 2, (26a) ist

$$\begin{aligned}\sum_{n'}{}' G_{nn'}^{(3,1)} \chi_{ns}^{(2)} \varphi_{n'}^0 &= \sum \frac{\left(H_0^{(1)}\right)_{nn'} \varphi_{n'}^0}{V_n^0 - V_{n'}^0} \chi_{ns}^{(2)} \\ &= \sum_{n'}{}' u_{nn'}^{(1)} \varphi_{n'}^0 \chi_{ns}^{(2)} \\ &= \varphi_n^{(1)} \chi_{ns}^{(2)};\end{aligned}$$

also wird

$$\psi_n^{(3)} = \varphi_n^{(1)} \chi_{ns}^{(2)} + \sum_{n'}{}' \left(G_{nn'}^{(3,2)} \chi_{ns}^{(1)} \varphi_{n'}^0 + G_{nn'}^{(3,3)} \chi_{ns}^0 \varphi_{n'}^0\right). \tag{62}$$

§ 6. Lösung der Näherungsgleichungen vierter und höherer Ordnung: Rotationen und Koppelungseffekte

Die Näherungsgleichungen 4. Ordnung (35e) lauten nach Einsetzen der bereits bestimmten Größen:

$$\left\{\begin{aligned}&(H_0{}^0 - V_n{}^0)\,\psi_0{}^{(4)} = \\ &\quad = \left(W^{(4)} - H_0{}^{(4)} - H_{\vartheta\vartheta}^0 - H_{\zeta\vartheta}^{(1)} - H_{\zeta\zeta}^{(2)}\right) \chi_{ns}^0 \varphi_n^0 \\ &\quad - \left(H_0{}^{(3)} + H_{\zeta\vartheta}^0 + H_{\zeta\zeta}^{(1)}\right) \left(\chi_{ns}^{(0)} \varphi_n^0 + \chi_{ns}^0 \varphi_n^{(1)}\right) \\ &\quad + \left(W_{ns}^{(2)} - H_0^{(2)} + H_{\zeta\zeta}^0\right) \left(\chi_{ns}^{(2)} \varphi_n^0 + \chi_{ns}^{(1)} \varphi_n^{(1)} + \chi_{ns}^0 \varphi_n^{(2)}\right) \\ &\quad - H_0{}^{(1)} \left\{\varphi_n^{(1)} \chi_{ns}^{(2)} + \sum_{n'}{}' \left(G_{nn'}^{(3,2)} \chi_{ns}^{(1)} \varphi_{n'}^0 + G_{nn'}^{(3,3)} \chi_{ns}^0 \varphi_{n'}^0\right)\right\}.\end{aligned}\right. \tag{63}$$

Wir entwickeln wieder die rechte Seite nach den $\varphi_n{}^0$:

$$(H_0{}^0 - V_n{}^0)\,\psi_n{}^{(4)} = W^{(4)} \chi_{ns}^0 \varphi_n^0 - \sum_{n'} F_{nn'}^{(4)} \varphi_{n'}^0, \tag{64}$$

wo

$$F_{nn'}^{(4)} = F_{nn'}^{(4,2)} \chi_{ns}^{(2)} + F_{nn'}^{(4,3)} \chi_{ns}^{(1)} + F_{nn'}^{(4,4)} \chi_{ns}^0; \tag{65}$$

hier ist

$$F_{nn'}^{(4,2)} = \left(H_{\zeta\zeta}^0 - H_0^{(2)} - W_{ns}^{(2)}\right)_{nn'} + \left(H_0^{(1)}\right)_{nn'}^{(1)} \tag{66}$$

und das ist mit $F^{(3,2)}_{nn'}$ (54b) identisch, während $F^{(4,3)}_{nn'}$ ungerader Ordnung in den ζ_i, $\frac{\partial}{\partial \zeta_i}$ ist, $F^{(4,4)}_{nn'}$ aber gerader Ordnung. Die Integrabilitätsbedingung von (64) lautet:

$$W^{(4)} \chi^0_{ns} - F^{(4)}_{nn} = 0;$$

das bedeutet nach (65)

$$F^{(4,2)}_{nn} \chi^{(2)}_{ns} = \left(W^{(4)} - F^{(4,4)}_{nn}\right) \chi^0_{ns} - F^{(4,3)}_{nn} \chi^{(1)}_{ns}. \tag{67}$$

Die linke Seite stimmt wegen (66) wieder mit der der Schwingungsgleichung (45) überein. Die rechte Seite muß also auf σ^0_{ns} normal sein. Setzt man die Werte von $\chi^{(1)}_{ns}$ und $\chi^{(1)}_{ns}$ aus (47b) und (57) ein und benutzt das Symbol

$$\left\{ \begin{aligned} (\Phi)^{(1)}_{ss'} &= \int \overline{\sigma^0_{ns'}}\, \Phi\, S^{(1)}_{ns}\, d\zeta \\ &= \sum_{s''}{}' \frac{\left(\Phi F^{(3,3)}_{\substack{nn\\ ss''}}\right)_{ss'}}{W^{(2)}_{ns} - W^{(2)}_{ns''}}, \end{aligned} \right. \tag{68}$$

so erhält man

$$\left\{F^{(4,4)}_{\substack{nn\\ ss}} + \left(F^{(4,3)}_{nn}\right)^{(1)}_{ss} - W^{(4)}\right\} \varrho^0_{ns} = 0. \tag{69}$$

Diese Gleichung bestimmt endlich die Funktion $\varrho^0_{ns}(\vartheta)$, also die Bewegung des Systems der Hauptträgheitsachsen im Raume, die Translationen und Rotationen. Das Hauptglied des Operators in (69) ist dasjenige, welches die zweiten Ableitungen nach den ϑ_i enthält; ein Blick auf (63) zeigt, daß es aus $H^0_{\vartheta\vartheta} \chi^0_{ns} \varphi^0_n$ entsteht, ihm entspricht also in $F^{(4,4)}_{nn}$ das Glied

$$\left(\overline{H^0_{\vartheta\vartheta}}\right)_n = \int \overline{\varphi^0_n}\, H^0_{\vartheta\vartheta} (\varphi_n^0 \ldots)\, dx, \tag{70}$$

wo an die Stelle der Punkte die Funktion einzusetzen ist, auf die der Operator wirkt. Da der Operator (70) von den ζ_i unabhängig ist, so sind die Diagonalglieder der zugehörigen s-Matrix mit ihm selbst identisch. Physikalisch bedeutet die Tatsache, daß statt des einfachen Operators $H^0_{\vartheta\vartheta}$ der kompliziertere $\left(\overline{H^0_{\vartheta\vartheta}}\right)_n$ auftritt, eine Koppelung der Kreiselbewegung der Kerne mit der Elektronenbewegung. Es handelt sich, wie wir nachher am Beispiel der zweiatomigen Molekel sehen werden, um diejenigen Effekte, die **Kramers** und **Pauli**[1]) durch die Annahme eines im Kreisel eingebauten „Schwungrades" darzustellen versucht haben. Sodann gibt es in (69) Terme, die sich aus dem Operator $H_{\zeta\vartheta}$ ableiten; sie entsprechen einer Koppelung der Kreiselbewegung mit Drehimpulsen, die infolge der Kernschwingungen entstehen. Endlich sind Glieder da, die auf die ϑ_i nicht wirken; sie geben einen Zusatz der Ordnung $\varkappa^4$ zur Schwingungsenergie.

Da die Translationen sich immer in trivialer Weise abseparieren lassen, betrachten wir nun die Rotationen. Ist r die zugehörige Quantenzahl, so hat man für die Lösung von (70)

$$W^{(4)} = W^{(4)}_{nsr}\,; \quad \varrho^0_{ns} = \varrho^0_{nsr}(\vartheta) \tag{71}$$

zu schreiben. Sodann kann man (67) lösen und schließlich auch (64). Doch hat es keinen Sinn, die Formeln explizite anzuschreiben.

Es ist klar, daß das Verfahren sich fortsetzen läßt, ohne das sich etwas prinzipiell Neues dabei ergibt. Die höheren Näherungen beschreiben die Koppelungen zwischen Rotationen, Schwingungen und Elektronenbewegungen. Neue Quantenzahlen außer den bereits eingeführten treten nicht mehr auf.

Wir fassen nun die charakteristischen Züge der gefundenen Lösung zusammen. Das augenfälligste Ergebnis ist, daß zur vollständigen Bestimmung der Eigenfunktionen auch nur in nullter Ordnung die Lösung der Näherungs-Differentialgleichungen bis zur 4. Ordnung notwendig ist; man hat nämlich

$$\psi_{nsr}(x, \zeta, \vartheta) = \varphi_n{}^0(x, \zeta, \vartheta)\,\sigma^0_{ns}(\zeta)\,\varrho^0_{nsr}(\vartheta) + \dots, \tag{72}$$

wo $\varphi_n{}^0$ die Eigenfunktion der Elektronenbewegung bei festgehaltenen Kernen, σ^0_{ns} die der Kernschwingungen und ϱ^0_{nsr} die der Rotationen sind. Dabei sind die Schwingungskoordinaten ζ_i von einer Gleichgewichtslage ξ_i aus zu zählen, die durch die Forderung bestimmt ist, daß in ihr die Energie der Elektronenbewegung $V_n(\xi)$ ein Minimum ist. Die Bestimmung der drei Funktionen $\varphi_n{}^0$, σ^0_{ns}, ϱ^0_{nsr} liefert zugleich die Energie bis zur 4. Ordnung einschließlich:

$$W_{nsr} = V_n{}^0 + \varkappa^2 W^{(2)}_{ns} + \varkappa^4 W^{(4)}_{nsr} + \dots; \tag{73}$$

---

[1]) H. A. **Kramers** und W. **Pauli**, Ztschr. f. Phys. **13**. S. 343, 351. 1923.

dabei ist V_n^0 der Minimalwert der Elektronenenergie, der die betrachtete ruhende Molekel kennzeichnet, $W^{(2)}_{ns}$ die Energie der Kernschwingungen, $W^{(4)}_{nsr}$ enthält (neben Zusatzgliedern zur Schwingungsenergie) die Energie der Rotationen. In dieser Näherung (bis $\varkappa^4$) erscheinen also die drei Grundtypen der Bewegung „separiert"; will man ihre Koppelungen untersuchen, muß man höhere Potenzen von $\varkappa$ berücksichtigen.

Auf Grund von (72) lassen sich Aussagen über die Übergangswahrscheinlichkeiten (Intensitäten von Bandenlinien) machen.

Das elektrische Moment der Molekel $\mathfrak{M}$ setzt sich aus einem Anteil der Kerne $\mathfrak{P}$ und einem Anteil der Elektronen $\mathfrak{p}$ zusammen; eine Komponente sei

$$\mathfrak{M}_x = \mathfrak{P}_x + \mathfrak{p}_x, \quad \begin{cases} \mathfrak{P}_x = \sum\limits_l e_l X_l, \\ \mathfrak{p}_x = e \sum\limits_k x_k. \end{cases} \tag{74}$$

Hieraus bilde man der Reihe nach die Matrixelemente bezüglich der x_k, ζ_i, ϑ_j; zunächst ist

$$(\mathfrak{p}_x)_{\substack{n\\n'}} = \int \mathfrak{p}_x \varphi_n^0 \overline{\varphi_{n'}^0}\, dx \tag{75}$$

eine Funktion der ζ_i, ϑ_j, sodann sind

$$(\mathfrak{p}_x)_{\substack{n\,s\\n'\,s'}} = \int (\mathfrak{p}_x)_{\substack{n\\n'}} \sigma^0_{ns} \overline{\sigma^0_{n s'}}\, d\zeta, \quad (\mathfrak{P}_x)_{\substack{n\,s\\n'\,s'}} = \int \mathfrak{P}_x \sigma^0_{ns} \overline{\sigma^0_{n's'}}\, d\zeta \tag{76}$$

nur noch Funktionen der ϑ_j, endlich

$$\begin{cases} (\mathfrak{p}_x)_{\substack{n\,s\,r\\n'\,s'\,r'}} = \int (\mathfrak{p}_x)_{\substack{n\,s\\n'\,s'}} \varrho^0_{nsr} \overline{\varrho^0_{n's'r'}}\, d\vartheta, \\ (\mathfrak{P})_{x\,\substack{n\,s\,r\\n'\,s'\,r'}} = \int (\mathfrak{P}_x)_{\substack{n\,s\\n'\,s'}} \varrho^0_{nsr} \overline{\varrho^0_{n's'r'}}\, d\vartheta \end{cases} \tag{77}$$

numerische Konstanten, die die Ausstrahlung und die Übergangswahrscheinlichkeit für $nsr \to n's'r'$ bestimmen. Diese schrittweise Bildung kann man so interpretieren: Zu jedem Elektronensprung $n \to n'$ gehört ein virtueller Oszillator mit dem Moment $(\mathfrak{p}_x)_{\substack{n\\n'}}$; aus diesem gewinnt man die Matrix $(\mathfrak{p}_x)_{\substack{n\,s\\n'\,s'}}$, die einem System von Schwingungsbanden (Übergänge $s \to s'$) entspricht, nach einer von der üblichen etwas abweichenden Regel, indem man eine Eigenfunktion des untern, eine des obern Elektronenniveaus benutzt [Formel (76)]. Das Entsprechende wiederholt sich bei den Linien einer Bande (Übergänge $r \to r'$). Darin sind die zuerst von **Franck**[1]) angegebenen, von **Condon**[2]) weiter ausgeführten Abschätzungen der Intensität von Schwingungsbanden enthalten. Diese wird nämlich bestimmt durch den Verlauf der Funktionen $V_n(\xi)$, $V_{n'}(\xi)$; nur in der Umgebung ihrer Minima sind die zugehörigen Eigenfunktionen σ^0_{ns}, $\sigma^0_{n's'}$ merklich von Null verschieden, ihr Produkt also nur dann, wenn diese Bereiche übereinander greifen. Wenn die Funktion $V_n(\xi)$ bei einem Elektronensprung $n \to n'$ nur wenig in ihrem Verlauf verändert wird, werden die Banden mit kleiner Änderung von s intensiv sein; sobald aber $V_n(\xi)$ sich bei dem Sprunge $n \to n'$ stark verlagert, wird ein Übereinandergreifen der Intervalle, in denen σ^0_{ns} und $\sigma^0_{n's'}$ nicht verschwinden, nur bei größeren Differenzen $s - s'$ möglich sein. Diese Verhältnisse sind von **Condon** quantitativ diskutiert worden. Ähnliche Betrachtungen müssen sich mutatis mutandis auch für die Rotationen durchführen lassen.

§ 7. Spezialfall der zweiatomigen Molekeln

Als Beispiel wollen wir die zweiatomigen Molekeln kurz behandeln. Bei diesen hat man außer der Resonanzentartung, die von der Gleichheit der Elektronen herrührt, noch eine weitere Entartung, indem zu jedem Energiewert zwei Bewegungen gehören, bei denen der Drehimpuls um die Kernverbindungslinie entgegengesetzt gleich ist. Da es sich uns hier aber nicht um die wirkliche Diskussion der Feinstruktur der Banden handelt, wollen wir auch von dieser Entartung absehen; wir beschränken also unsere Betrachtung auf Fälle, wo der Drehimpuls um die Achse verschwindet bzw. die Energie der Elektronenbewegung nicht oder nur wenig von ihm abhängt.

Bei zwei Kernen haben wir nur *eine* ξ-Koordinate, den Kernabstand ξ, und 5 ϑ-Koordinaten, nämlich die Koordinaten des Schwerpunktes X_0, Y_0, Z_0 und die Polarkoordinaten ϑ, ω der Kernverbindungslinie (Achse).

---

[1]) J. **Franck**, Trans. Faraday Soc. (1925).

[2]) E. **Condon**, Phys. Rev. 28. S. 1182. 1926; Proc. Nat. Acad. 13. S. 462. 1927.

Die kinetische Energie der Kerne wird

$$T_K = -\varkappa^4 \frac{h^2}{8\pi^2 m} \Big\{ \Delta_0 + \frac{\mu}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \Big(\xi^2 \frac{\partial}{\partial \xi} \Big) + \frac{\mu}{\xi^2} \Delta_\vartheta \Big), \tag{78}$$

wo

$$\varkappa = \sqrt[4]{\frac{m}{M_1 + M_2}}, \quad \mu = \frac{(M_1 + M_2)^2}{M_1 M_2} \tag{79}$$

und

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta_0 &= \frac{\partial^2}{\partial X_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_0^2}, \\ \Delta_\vartheta &= \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \omega^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \Big(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \Big) \end{aligned} \right. \tag{80}$$

gesetzt ist.

Wir haben also:

$$\left\{ \begin{aligned} H_{\xi\xi} &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \mu \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}, \\ H_{\xi\vartheta} &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{2\mu}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi}, \\ H_{\vartheta\vartheta} &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Big(\Delta_0 + \frac{\mu}{\xi^2} \Delta_\vartheta \Big). \end{aligned} \right. \tag{81}$$

Ersetzt man hier ξ durch $\xi + \varkappa \zeta$ und entwickelt nach $\varkappa$, so erhält man:

$$\left\{ \begin{aligned} H^0_{\zeta\zeta} &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \mu \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2}, \\ H^{(p)}_{\zeta\zeta} &= 0, \quad p = 1, 2, \ldots \end{aligned} \right. \tag{82}$$

$$\left\{ \begin{aligned} H^0_{\zeta\vartheta} &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{2\mu}{\xi} \frac{\partial}{\partial \zeta}, \\ H^{(1)}_{\zeta\vartheta} &= \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{2\mu}{\xi^2} \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \right. \tag{83}$$

$$\left\{ \begin{aligned} H^0_{\vartheta\vartheta} &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Big(\Delta_0 + \frac{\mu}{\xi^2} \Delta_\vartheta \Big), \\ H^{(1)}_{\vartheta\vartheta} &= \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{2\mu}{\xi^3} \zeta \Delta_\vartheta. \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \right. \tag{84}$$

Der Kernabstand ξ bestimmt sich durch die Gleichung

$$V_n' = \frac{d V_n}{d \xi} = 0. \tag{85}$$

Die Gleichung der Kernschwingungen (45) lautet hier:

$$\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{\mu}{m}\frac{d^2}{d\zeta^2}+\frac{1}{2}\zeta^2 V_n''(\xi)\, W_n^{(2)}\right\}\chi_n^0=0. \tag{86}$$

Setzt man nun

$$\left\{\begin{array}{ll} a=\frac{8\pi^2}{h^2}\frac{m}{\mu}W_n^{(2)}, & b=\frac{8\pi^2}{h^2}\frac{m}{2\mu}V_n'', \\ \eta=\zeta\sqrt[4]{b}, & \end{array}\right. \tag{87}$$

so hat man[1])

$$\left\{\frac{d^2}{d\eta^2}+\left(\frac{a}{\sqrt{b}}-\eta^2\right)\right\}\chi_n^0=0.$$

Die Eigenwerte sind

$$\frac{a}{\sqrt{b}}=2s+1 \qquad (s=0,1,2,\ldots),$$

die Eigenfunktionen

$$\sigma_{ns}^0=e^{-\frac{\eta^2}{2}}H_s(\eta),$$

wo H_s das s-te Hermitesche Polynom ist.

Die Schwingungsenergie ist also:

$$\varkappa^2 W_{ns}^{(2)}=a\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{\varkappa^2\mu}{m}=(2s+1)\sqrt{b}\,\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{\varkappa^2\mu}{m}$$

$$=(s+\tfrac{1}{2})h\cdot\frac{1}{4\pi}\sqrt{\varkappa^4\frac{\mu}{m}V_n''}$$

oder

$$\varkappa^2 W_{ns}^{(2)}=(s+\tfrac{1}{2})h\nu_0; \tag{88}$$

dabei ist

$$\frac{1}{4\pi}\sqrt{\varkappa^4\frac{\mu}{m}V_n''}=\frac{1}{4\pi}\sqrt{\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)V_n''}=\nu_0 \tag{89}$$

die Frequenz des Oszillators.

Wir stellen nun die Gleichung (69) für die Rotationen auf, verzichten aber auf ausführliche Angabe der Korrektur an der Schwingungsenergie. Da hier $H_{\zeta\vartheta}$ nach (81) die Ableitungen nach den ϑ_j gar nicht enthält, so kommt für uns in (69) nur der Term $\overline{(H_{\vartheta\vartheta}^0)_n}$ in Betracht; alle übrigen Glieder fassen wir in die Konstante C_{ns} zusammen. Dann lautet die Rotationsgleichung (69):

$$\left\{\overline{(H_{\vartheta\vartheta}^0)_n}+C_{ns}-W^{(4)}\right\}\varrho_{ns}^0=0. \tag{90}$$

---

[1]) S. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 361, § 3. 1926.

Indem wir in $H^0_{\vartheta\vartheta}$ den translatorischen Anteil weglassen, haben wir nach (70) und (84) für eine beliebige Funktion $f(\vartheta)$:

$$\overline{(H^0_{\vartheta\vartheta})}_n f(\vartheta) = -\frac{h^2\mu}{8\pi^2 m\xi^2}\int \overline{\varphi^0_n}\,\Delta_\vartheta(\varphi^0_n f)\,dx$$

und nach (80)

$$\Delta_\vartheta(\varphi^0_n f) = \varphi^0_n \Delta_\vartheta f + f\Delta_\vartheta \varphi^0_n + 2\left(\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial\varphi^0_n}{\partial\omega}\frac{\partial f}{\partial\omega} + \frac{\partial\varphi^0_n}{\partial\vartheta}\frac{\partial f}{\partial\vartheta}\right).$$

Daher wird

$$\begin{aligned}\overline{(H^0_{\vartheta\vartheta})}_n f = -\frac{h^2\mu}{8\pi^2 m\xi^2}\Big\{&\Delta_\vartheta f + f\cdot\int\overline{\varphi^0_n}\,\Delta_\vartheta\varphi^0_n\,dx\\ &+ 2\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial f}{\partial\omega}\int\overline{\varphi^0_n}\frac{\partial\varphi^0_n}{\partial\omega}dx + 2\frac{\partial f}{\partial\vartheta}\int\overline{\varphi^0_n}\frac{\partial\varphi^0_n}{\partial\vartheta}dx\Big\}.\end{aligned}$$

Indem wir Δ_ϑ in der Form

$$\Delta_\vartheta = \frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \operatorname{ctg}\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\omega^2}$$

schreiben, sehen wir, daß es angebracht ist, folgende Abkürzungen einzuführen:

$$(91)\quad\left\{\begin{aligned}\overline{\Theta_n} &= \int\overline{\varphi_n{}^0}\frac{\partial\varphi_n{}^0}{\partial\vartheta}dx, & \overline{\Omega_n} &= \int\overline{\varphi_n{}^0}\frac{\partial\varphi_n{}^0}{\partial\omega}dx,\\ \overline{\Theta_n{}^2} &= \int\varphi_n{}^0\frac{\partial^2\varphi_n{}^0}{\partial\vartheta^2}dx, & \overline{\Omega_n{}^2} &= \int\overline{\varphi_n{}^0}\frac{\partial^2\varphi_n{}^0}{\partial\omega^2}dx.\end{aligned}\right.$$

Diese Größen sind die Diagonalelemente der Matrizen von p_ϑ, p_ω bzw. $p_\vartheta{}^2$, $p_\omega{}^2$ (von einem Faktor $\frac{h}{2\pi i}$ bzw. $-\frac{h^2}{4\pi^2}$ abgesehen), bedeuten also die Mittelwerte der zu dem **Eulerschen** Winkel gehörigen Drehimpulse der Elektronenbewegung, bzw. die Mittelwerte ihrer Quadrate. Dann lautet die Gleichung (90) ausführlich:

$$(92)\quad\left\{\begin{aligned}&\Big\{\left(\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + 2\overline{\Theta_n}\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \overline{\Theta_n{}^2}\right) + \operatorname{ctg}\vartheta\left(\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \overline{\Theta_n}\right)\\ &+ \frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\omega^2} + 2\overline{\Omega_n}\frac{\partial}{\partial\omega} + \overline{\Omega_n{}^2}\right)\\ &+ \frac{8\pi^2 m\xi^2}{h^2\mu}\left(W^{(4)} - C_{ns}\right)\Big\}\varrho^0_{ns} = 0.\end{aligned}\right.$$

Sie ist der von **Kramers** und **Pauli** aufgestellten Gleichung für den Rotator mit eingebautem Schwungrad sehr ähnlich; der Unterschied besteht im wesentlichen darin, daß bei diesen Autoren statt der Quadratmittel $\overline{\Theta_n{}^2}$, $\overline{\Omega_n{}^2}$ die Quadrate der Mittelwerte, $\overline{\Theta}_n^2$, $\overline{\Omega}_n^2$ auftreten.

Übrigens läßt sich die Abhängigkeit der Größen (91) von den Winkeln ϑ, ω durch eine elementare Betrachtung feststellen, wenn man annimmt daß für diesen Zweck die Diagonalelemente der quantenmechanischen Matrizen durch die entsprechenden klassischen Mittelwerte ersetzt werden dürfe. Die Bewegung des Drehimpulsvektors der Elektronenbewegung kann man zerlegen in eine unregelmäßige Schwankung ohne mittlere Rotation und eine überlagerte gleichförmige Rotation um die Molekelachse. Die Schwankung ersetzen wir im Mittel durch einen festen Vektor; dieser rotiert dann gleichförmig um die Achse. Man hat also dasselbe Verhalten wie bei einem symmetrischen Kreisel, dessen Drehimpuls bezogen auf ein im Kreisel festes Bezugssystem die Komponenten L, M, N haben möge. Aus diesen lassen sich die Komponenten des Drehimpulses, die zu den Winkeln ϑ, ω gehören, so ausdrücken[1]:

$$\begin{aligned}\Theta &= L\cos\gamma - M\sin\gamma,\\ \Omega &= L\sin\vartheta\sin\gamma + M\sin\vartheta\cos\gamma + N\cos\vartheta;\end{aligned}$$

dabei ist γ der Winkel der Eigenrotation um die Achse. Durch Mitteilung über γ folgt daraus:

$$\begin{aligned}&\overline{\Theta} = 0, &&\overline{\Omega} = N\cos\vartheta,\\ &\overline{\Theta^2} = \tfrac{1}{2}(L^2 + M^2), &&\overline{\Omega^2} = \tfrac{1}{2}(L^2 + M^2)\sin^2\vartheta + N^2\cos^2\vartheta.\end{aligned}$$

Hier hat man N mit der Quantenzahl p zu identifizieren, die den Drehimpuls um die Achse gibt, und $\frac{1}{2}(L^2 + M^2)$, $\frac{1}{2}N^2$ mit den Quadratmitteln $\overline{p_\perp^2}$, $\overline{p_\parallel^2}$ des gesamten Elektronendrehimpulses senkrecht und parallel zur Achse; da N konstant ist, gilt $\overline{p_\parallel^2} = p^2$. Man hat also schließlich

$$(93)\qquad \begin{cases}\overline{\Theta}_n = 0, & \overline{\Omega}_n = p\cos\vartheta,\\ \overline{\Theta_n^2} = \overline{p_\perp^2}, & \overline{\Omega_n^2} = \overline{p_\perp^2}\sin^2\vartheta + p^2\cos^2\vartheta.\end{cases}$$

Dieses Resultat bedarf aber natürlich einer strengen quantenmechanischen Nachprüfung; vermutlich ist p^2 durch $p(p+1)$ zu ersetzen.

Durch das Eigenwertproblem (92) wird die Größe $\frac{8\pi^2 m\xi^2}{h^2\mu}W^{(4)}$ gleich einer numerischen Funktion der Rotationsquantenzahl r, etwa gleich $g_{ns}(r)$; für die Rotationsenergie folgt also

$$(94)\qquad \varkappa^4 W_{nsr}^{(4)} = \frac{h^2\mu\varkappa^4}{8\pi^2 m\xi^2}g_{ns}(r) = \frac{h^2}{8\pi^2 J}g_{ns}(r),$$

---

[1] Vgl. etwa: F. Klein und A. Sommerfeld, Theorie des Kreisels 1. S. 108.

wo

$$J = \frac{m}{\mu \varkappa^4} \xi_0^2 = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \xi_0^2 \tag{95}$$

das Trägheitsmoment der Kerne im Gleichgewichte ist.

Eine Diskussion der höheren Näherungen hat ohne Eingehen auf die Entartungen keinen Sinn und soll hier unterbleiben.

Dagegen wollen wir noch kurz zeigen, daß man die zweiatomige Molekel durch ein ganz anderes Störungsverfahren behandeln kann, dessen klassisches Analogon von Born und Hückel[1]) durchgeführt worden ist. Dabei wird als ungestörte Bewegung nicht das Elektronensystem bei ruhenden Kernen genommen, sondern bei gleichförmiger Rotation der Kerne.

§ 8. Unabhängige Behandlung der zweiatomigen Molekeln

Wir gehen auf die Gleichung (12) zurück und schreiben sie unter Einsetzen von (11):

$$\{H_0 + \varkappa^4 (H_{\xi\xi} + H_{\xi\vartheta} + H_{\vartheta\vartheta}) - W\} \psi = 0 .$$

Bei den zweiatomigen Molekeln besteht nun die Besonderheit, daß $H_{\xi\vartheta}$ von ϑ überhaupt nicht abhängt. In diesem Falle führt die Methode zum Ziele, Translationen und Rotationen sogleich abzuseparieren. Man hat nämlich nach (81) (unter Weglassung des Translationsgliedes):

$$\left\{H_0 - \frac{h^2 \mu}{8 \pi^2 m} \varkappa^4 \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{1}{\xi^2} \Delta_\vartheta\right) - W\right\} \psi = 0 . \tag{96}$$

Setzt man nun

$$\psi = Y_r(\vartheta, \omega)\, \Psi_r(x; \xi), \tag{97}$$

wo Y_r eine Kugelfunktion r-ter Ordnung ist, also der Gleichung

$$\Delta_\vartheta Y_r + r(r+1) Y_r = 0$$

genügt, so behält man für Ψ_r die Bedingung

$$\left\{H_0 - \frac{h^2 \mu}{8 \pi^2 m} \varkappa^4 \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{r(r+1)}{\xi^2}\right) - W\right\} \Psi_r = 0 . \tag{98}$$

Nun ersetzen wir wieder ξ durch $\xi + \varkappa \zeta$, fragen also nach Schwingungen um den Zustand gleichförmiger Rotation. Bezeichnen wir die Energie dieses Zustandes mit

$$R = \frac{h^2 \mu \varkappa^2}{8 \pi^2 m} \frac{r(r+1)}{\xi_0^2} = \frac{h^2}{8 \pi^2 J} r(r+1) \tag{99}$$

---

[1]) M. Born und E. Hückel, Phys. Ztschr. 24. S. 1. 1923.

und setzen

$$W = \mathsf{E} + R, \tag{100}$$

so wird die Gleichung (98)

$$(\mathsf{H}^0 + \varkappa\mathsf{H}^{(1)} + \varkappa^2\mathsf{H}^{(2)} + \ldots - \mathsf{E})\Psi_r = 0, \tag{101}$$

wo

$$\left\{\begin{aligned} \mathsf{H}^0 &= H_0{}^0, \\ \mathsf{H}^{(1)} &= H_0{}^{(1)} + \zeta R', \\ \mathsf{H}^{(2)} &= H_0{}^{(2)} + \frac{1}{2}\zeta^2 R'' - \frac{h^2\mu}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial\zeta^2}, \\ \mathsf{H}^{(3)} &= H_0{}^{(3)} + \frac{1}{6}\zeta^3 R''' - \frac{h^2\mu}{8\pi^2 m}\frac{2}{\zeta}\frac{\partial}{\partial\zeta}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right. \tag{102}$$

$H_0{}^0$, $H_0{}^{(1)}$, ... bedeuten die früher ebenso bezeichneten Operatoren. Es gelten alle Formeln von § 2 unverändert. Die Näherungsgleichungen lauten

$$\left\{\begin{aligned} &\text{a)}\ (\mathsf{H}^0 - \mathsf{E}^0)\Psi_r{}^0 = 0, \\ &\text{b)}\ (\mathsf{H}^0 - \mathsf{E}^0)\Psi_r{}^{(1)} = (\mathsf{E}^{(1)} - \mathsf{H}^{(1)})\Psi_r{}^0, \\ &\text{c)}\ (\mathsf{H}^0 - \mathsf{E}^0)\Psi_r{}^{(2)} = (\mathsf{E}^{(2)} - \mathsf{H}^{(2)})\Psi_r{}^0 + (\mathsf{E}^{(1)} - \mathsf{H}^{(1)})\Psi_r{}^{(1)}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right. \tag{103}$$

Die erste hat die Lösung

$$\mathsf{E}^0 = V_n(\xi), \qquad \Psi_r{}^0 = \psi^0_{rn} = \sigma^0_{rn}(\zeta)\varphi_n{}^0(x;\xi), \tag{104}$$

wo $V_n(\xi)$, $\varphi_n{}^0(x;\xi)$ die früher eingeführten Funktionen und $\sigma^0_{rn}(\zeta)$ vorläufig willkürlich ist. Die Integrabilitätsbedingung für (103b) lautet

$$(\mathsf{E}^{(1)} - \mathsf{H}^{(1)}_{nn})\sigma^0_{rn}(\zeta) = 0.$$

Nun ist nach § 2, (26a)

$$\mathsf{H}^{(1)}_{nn} = (H_0{}^{(1)})_{nn} + \zeta R' = V_n{}^{(1)} + \zeta R' = \zeta\frac{d}{d\xi}(V_n + R).$$

Daher folgt, wie früher (§ 4), daß

$$\mathsf{E}^{(1)} = 0, \quad \frac{d}{d\xi}(V_n + R) = 0. \tag{105}$$

Diese Bedingung besagt offenbar, daß bei der ungestörten Rotation Gleichgewicht herrschen muß zwischen der Zentrifugalkraft und der quasielastischen Kraft, die infolge der Elektronenbewegung einer Verrückung der Kerne widersteht. Die Zentrifugalkraft ist nämlich

$$-\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\frac{p_r^2}{\xi^3}=-\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{r(r+1)}{\xi^3},$$

wo der quantenmechanische Wert $\frac{h}{2\pi}\sqrt{r(r+1)}$ für den Drehimpuls p_r eingesetzt ist, und das stimmt nach (99) und (95) mit R' überein.

Aus der Beziehung (105) hat man den Gleichgewichtsabstand ξ_r zu berechnen, der noch von der Rotationsquantenzahl r abhängt. Für kleine Werte der Rotationsenergie R kann man ξ_r nach Potenzen von

$$(106)\quad \beta=\varkappa^4\frac{\mu}{m}\frac{h^2}{4\pi^2}r(r+1)=\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\frac{h^2}{4\pi^2}r(r+1)$$

entwickeln; man erhält[1]

$$(107)\quad \xi_r=\xi+\frac{1}{\xi^3 V_n''}\beta-\frac{3}{\xi^7 V_n''^2}\left(1+\frac{\xi}{6}\frac{V_n'''}{V_n''}\right)\beta^2+\dots$$

Da β von der Ordnung $\varkappa^4$ ist, wird man bei systematischem Vorgehen nur so viele Glieder dieser Reihe gebrauchen, als dem Grade der Approximation beim Störungsverfahren entspricht.

Indem wir uns nun diesem wieder zuwenden, wollen wir uns kurz fassen, da die Methode dieselbe ist wie früher, nur vereinfacht durch die Vorwegnahme der Rotationen. Die Lösung von (103b) lautet entsprechend (42)

$$(108)\quad \psi_{rn}^{(1)}=\sigma_{rn}^{0}\varphi_n^{(1)}+\sigma_{rn}^{(1)}\varphi_n^{0}$$

und die Integrabilitätsbedingung von (102c) liefert

$$\left\{\mathsf{H}_{nn}^{(2)}+(\mathsf{H}^{(1)})_{nn}^{(1)}-\mathsf{E}_n^{(2)}\right\}\sigma_{rn}^{0}=0\,.$$

Das ist aber die Schwingungsgleichung

$$(109)\quad \left\{-\frac{h^2\mu}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial\zeta^2}+\frac{1}{2}\zeta^2(V_n''+R'')-\mathsf{E}_n^{(2)}\right\}\sigma_{rn}^{0}=0\,.$$

Es wird also, wie in § 7,

$$(110)\quad \varkappa^2\mathsf{E}_{rns}^{(2)}=\left(s+\frac{1}{2}\right)h\nu_r\,,$$

wo die Frequenz

$$(111)\quad \nu_r=\frac{1}{4\pi}\sqrt{\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)(V_n''+R'')}$$

---

[1] Man kann diese Formel einfach aus der zitierten Arbeit von Born und Hückel entnehmen.

noch von der Rotationsquantenzahl r abhängt, die in R vorkommt.

Ferner wird, wie in § 7,

$$\sigma^0_{r n s} = e^{-\frac{\eta^2}{2}} H_s(\eta) \tag{112}$$

mit

$$\eta = \zeta \sqrt[4]{b}\,, \qquad b = \frac{8\pi^2}{h^2} \frac{m}{2\mu} (V_n'' + R'). \tag{112a}$$

Das Verfahren läßt sich in der bekannten Weise fortsetzen. Man findet $E^{(3)} = 0$, während $E^{(4)}$ außer der Abweichung vom harmonischen Schwingungsgesetz auch eine Koppelung mit der Elektronenbewegung enthält. Doch würde die ausführliche Angabe der Formeln aus dem Rahmen dieser Abhandlung fallen, die nur das Prinzip der Entwicklung zur Darstellung bringen soll; auch hat die Durchrechnung der höheren Näherungen nur Sinn, wenn gleichzeitig die Entartungen berücksichtigt werden.

(Eingegangen 25. August 1927)

2. *Wirbelströme im elliptischen Zylinder;*
von M. J. O. Strutt

Wir denken uns einen sehr langen zylindrischen Leiter von elliptischem Querschnitt in einem longitudinalen elektrischen, bzw. in einem longitudinalen magnetischen Wechselfeld. Diese beiden Fälle entsprechen der „Stromverdrängung", bzw. der „magnetischen Feldverdrängung." Der Einfachheit halber nehmen wir das äußere Wechselfeld jedesmal homogen an. Physikalisch läßt sich dieser Zustand, wenn die Wellenlänge im Äther der elektromagnetischen Schwingung groß gegenüber den Querschnittsabmessungen des Zylinders ist, für das longitudinale elektrische Wechselfeld näherungsweise realisieren, indem man den Leiter zwischen zwei leitenden Platten ausspannt, auf die eine Wechselspannung wirkt. Für das longitudinale magnetische Wechselfeld kann man den Leiter in einer langen Magnetisierungsspule gelegen denken, durch die ein Wechselstrom fließt.

Die Lösung des Problems ist in beiden Fällen formal gleich. Nur wenn man zu den numerischen Ergebnissen vordringt, ergeben sich Unterschiede, da man im Falle des longitudinalen elektrischen Feldes das Verhältnis der Impedanz zum Gleichstromwiderstand, im Falle des longitudinalen magnetischen Feldes aber die im Leiter enthaltene Joulesche und magnetische Energie zu kennen wünscht.

Wir werden dementsprechend bei der Lösung als abhängige Veränderliche eine Größe u einführen, die in den beiden Fällen bzw. mit der elektrischen Leitungsstromdichte S und mit der magnetischen Feldstärke H zu identifizieren ist.

1. Das Randwertproblem

Die Leiterachse fällt mit der z-Achse zusammen. Wir setzen

$$\frac{\partial}{\partial z} = 0 .$$

Dann genügt u im Leiter der Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \alpha^2 \cdot u, \tag{1}$$

mit

$$V_0^2 \cdot \alpha^2 \cdot \varrho = 4\pi \cdot \mu \cdot \omega \cdot i,$$

ϱ = spez. Widerstand,
μ = Permeabilität,
ω = Kreisfrequenz,
$i = \sqrt{-1}$,
V_0 = Lichtgeschwindigkeit.

Es sind die Gaussschen Einheiten benutzt und es ist der Verschiebungsstrom gegenüber dem Leitungsstrom vernachlässigt.

Die Lage der Achsen und die Abmessungen der Querschnittsellipse sind der Fig. 1 zu entnehmen.

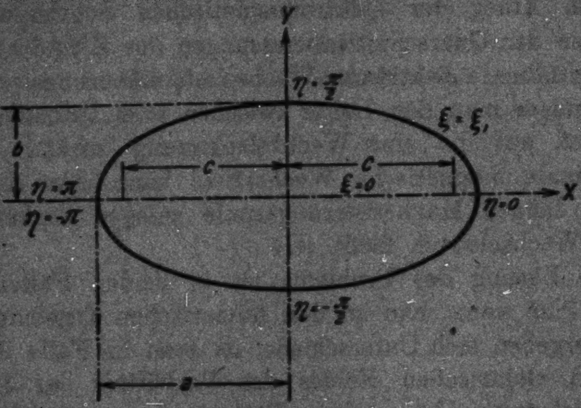


Fig. 1

Führen wir elliptische Koordinaten ein vermittelst der Gleichungen

$$\left\{\begin{array}{l} x = c \cdot \cos\eta \, \mathfrak{Cof}\, \xi, \\ y = c \cdot \sin\eta \, \mathfrak{Sin}\, \xi, \end{array}\right. \tag{2}$$

(c = lineare Exzentrizität),

wobei die Koordinaten gebildet werden von den Scharen konfokaler Ellipsen, bzw. Hyperbeln:

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{x^2}{\mathfrak{Cof}^2\,\xi} + \dfrac{y^2}{\mathfrak{Sin}^2\,\xi} = c^2, \\[2ex] \dfrac{x^2}{\cos^2\eta} - \dfrac{y^2}{\sin^2\eta} = c^2, \end{array}\right. \tag{3}$$

so schreibt sich die Gleichung (1):

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} = u \cdot 2h^2 \cdot \{\mathfrak{Cos}\,2\xi - \cos 2\eta\} \tag{4}$$

mit

$$2h^2 = \alpha^2 \cdot \frac{\sigma^2}{2}.$$

Zur Lösung setzen wir

$$u = V(\xi) \cdot W(\eta),$$

wobei V und W bzw. den Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2 W}{d\eta^2} + W \cdot (R + 2h^2 \cos 2\eta) = 0 \tag{5}$$

und

$$\frac{d^2 V}{d\xi^2} - V \cdot \{R + 2h^2\,\mathfrak{Cos}\,2\xi\} = 0 \tag{6}$$

genügen.

Hierbei ist R eine zunächst ganz willkürliche Konstante. Da (6) aus (5) hervorgeht, wenn man η durch $i\,\xi$ ersetzt, werden wir uns vorerst nur mit der Lösung von (5) beschäftigen.

Die Randbedingung ist dadurch gegeben, daß für

$$\xi = \xi_1 \quad \text{(Querschnittsumfang)}$$

gelten muß:

$$u = \text{Konstante}.$$

2. Die Lösungen der **Mathieuschen** Differentialgleichung.

Die Differentialgleichung (5) wurde zuerst von E. **Mathieu**[1]) betrachtet im Zusammenhang mit den Schwingungen einer elliptischen Membran.

Es kann sich in diesem Abschnitt nur darum handeln, kurz die wichtigsten Eigenschaften der Gleichung (5)[2]) zu überblicken. Mathematisch werden wir dabei kaum etwas wesentlich Neues vorzubringen haben.

---

1) E. **Mathieu**, Cours de Mathématique physique S. 122. 1873.

2) E. T. **Whittaker** u. G. N. **Watson**, Modern Analysis S. 404. 1920. P. **Humbert**, Fonctions de Lamé et de Mathieu 1926, Gauthier-Villars. F. **Tisserand**, Traité de Mécanique Céleste III. S. 1. 1894. H. **Poincaré**, Méthodes nouvelles de la Mécanique Céleste II. S. 228. Hrn. B. v. d. **Pol** jr. bin ich für viele Literaturangaben zu großem Dank verpflichtet.

Es sei $f(\eta)$ eine Lösung von (5), so ist

$$f(\eta+\pi)$$

ebenfalls eine Lösung und es können zwei Fälle eintreten.

$$\begin{array}{ll} \text{a)} & 0 \neq \\ \text{b)} & 0 = \end{array} \begin{vmatrix} f(\eta) & f(\eta+\pi) \\ f'(\eta) & f'(\eta+\pi) \end{vmatrix}$$

Wir behaupten, daß im Falle $F(\eta) =$ Lösung von (5), gilt

$$F(\eta+\pi) = \nu \cdot F(\eta),$$

mit

$$\nu = \text{Konstante}.$$

Im Falle b ist diese Behauptung bereits von f selber erfüllt.

Im Falle a) gelte:

$$f(\eta+2\pi) = A \cdot f(\eta) + B \cdot f(\eta+\pi).$$

Dann behauptet unser Satz ($\nu_1 =$ Konstante):

$$f(\eta+2\pi) + \nu_1 \cdot f(\eta+\pi) = \nu \cdot f(\eta+\pi) + \nu \cdot \nu_1 \cdot f(\eta)$$

oder:

$$A \cdot f(\eta) + B \cdot f(\eta+\pi) + (\nu_1 - \nu) \cdot f(\eta+\pi) = \nu \cdot \nu_1 \cdot f(\eta),$$

folglich

$$\nu_1 \cdot \nu = A; \quad \nu_1 - \nu = B.$$

Wir erhalten

$$\nu + \frac{1}{\nu} = \frac{F(\pi) + F(-\pi)}{F(o)}.$$

Setzen wir:

$$F(\eta) = a \cdot x(\eta) + b \cdot y(\eta),$$

wobei

$$x = \text{gerade Funktion},$$
$$y = \text{ungerade Funktion},$$

so gilt

$$F(\pi) = a \cdot x(\pi) + b \cdot y(\pi),$$
$$F(-\pi) = a \cdot x(\pi) - b \cdot y(\pi),$$
$$F(o) = a,$$

folglich

$$\nu + \frac{1}{\nu} = 2 \cdot x(\pi).$$

Setzen wir weiter

$$\nu = exp(ik\pi),$$

so ist

$$\cos k\pi = x(\pi).$$

Es können nun drei Fälle eintreten:

$$\text{a)} \quad |\cos k\pi| < 1\,,$$

$$\text{b)} \quad |\cos k\pi| = 1\,,$$

$$\text{c)} \quad |\cos k\pi| > 1\,.$$

Im Falle a) sind die Lösungen von „stabilem Typus“, d. h. die Ausschläge sind stets endlich.

Im Falle c) wachsen die Ausschläge über alle Grenzen, die Lösungen sind „labil“.

Im Falle b) sind die Lösungen ebenfalls labil.[1] Da $x(\pi)$ eine Funktion der Parameter R und h^2 in der Gleichung (5) ist, entspricht jedem Wert von k, oder besser von $\cos k\pi$ eine bestimmte Beziehung zwischen R und h^2. Wir können diese Beziehungen als Linien darstellen in einer Ebene, mit $2h^2$ als Ordinaten und R als Abszissen. Die Kurven überdecken diese Ebene überall dicht. Einige unter ihnen entsprechen labilen, andere stabilen Lösungen. Die Kurven, welche hervorgehen aus

$$|\cos k\pi| = |x(\pi)| = 1\,,$$

bilden die Grenzen zwischen den labilen und stabilen Lösungen. Einige dieser Kurven sind in der Figur 2 gezeichnet worden nach Reihen von Mathieu.[2] Man kann aus diesen Reihen leicht die Beziehungen nachweisen, die Poincaré[3] in einer schönen Untersuchung über die Berührung dieser Kurven für $2h^2 = 0$ gefunden hat auf einem Wege, der sich an frühere Berechnungen von Tisserand[4] anschließt. Die periodischen Lösungen, welche der zuletztgenannten Beziehung entsprechen, haben die Periode 2π.

Bei der Berechnung von Lösungen der Gleichung (5) geht man aus vom Satze, daß sich jede Lösung nach Potenzen von h^2 entwickeln lassen muß.

---

[1] An anderer Stelle kommen wir auf die Bedeutung dieser Tatsachen für gewisse mechanische und elektrische Probleme zurück.

[2] a. a. O. S. 182, u. w.

[3] a. a. O. S. 243.

[4] a. a. O. S. 8.

Wir nennen die Lösungen, welche sich für

$$h^2 = 0$$

reduzieren auf

$$\cos g\eta \quad \text{und} \quad \sin g\eta,$$

wobei gilt:

$$R(h^2)_{h \to 0} = g^2,$$

bzw.

$$Ce_g(h^2, \eta) \quad \text{und} \quad Se_g(h^2, \eta),$$

und bezeichnen sie als **Mathieusche Funktionen** im allgemeinen Sinn.

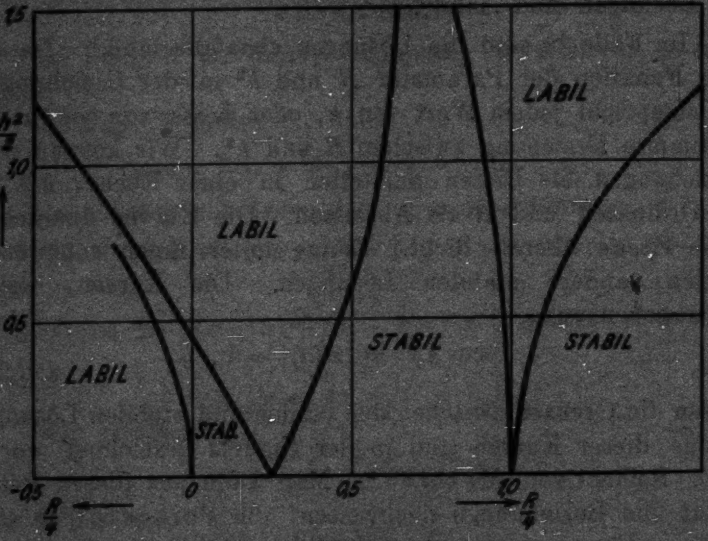


Fig. 2

Whittaker[1]) betrachtet *lediglich* solche Lösungen, für die

$$g = \text{ganze Zahl},$$

und folglich

$$|\cos k\pi| = 1,$$

und bezeichnet diese mit dem Namen Mathieusche Funktionen. Wir werden die Funktionen bezeichnen als **Mathieusche Funktionen im engeren Sinn.**

Allgemeine Funktionen von **Mathieu** betrachtete bereits **E. G. C. Poole.**[2]) Für sie gilt

$$|\cos k\pi| < 1$$

---

1) a. a. O. S. 410.

2) Proc. Lond. math. Soc. 20. S. 374. 1922.

Sämtliche Mathieuschen Funktionen liegen im stabilen Gebiete, bzw. auf der Grenze zwischen den stabilen und labilen Gebieten der (R, h^2)-Ebene.

Für unseren Zweck ist es erforderlich, daß die lösenden Funktionen eindeutig vom Ort abhängen. Es kommen also nur die Mathieuschen Funktionen im engeren Sinne in Betracht.

3. Mathieus Funktionen im engeren Sinne

Reihen für sämtliche Mathieuschen Funktionen findet man bei Mathieu[1]) und Whittaker.[2])

Im stabilen Gebiete, d. h. für

$$|\cos k\pi| < 1,$$

geht von jedem Punkte der R-Achse nur eine Kurve

$$f(R, h^2) = 0$$

aus, für die $\cos k\pi$ einen konstanten Wert besitzt und für jeden Punkt dieser Kurve gibt es zugleich eine Lösung $Ce_g(h^2, \eta)$ und eine Lösung $Se_g(h_2, \eta)$, mit gleichem Index g.

Von den Punkten 1, 4, 9 ... der R-Achse gehen jedoch je 2 Kurven

$$f(R, h^2) = 0$$

aus, die der Beziehung

$$|\cos k\pi| = 1$$

entsprechen. Längs der links gelegenen gibt es eine Lösung Se_g und längs der rechts gelegenen eine Lösung Ce_g. Da nun aber das allgemeine Integral in jedem Punkte der (R, h^2)-Ebene sich aus 2 Partikularintegralen zusammensetzt, gibt es längs jeder dieser Kurven noch nicht-periodische Lösungen[3]), die aber für uns, da sie keine eindeutige Funktionen des Ortes in unserer Ellipse sind, nicht in Betracht kommen.

Die Mathieuschen Funktionen im engeren Sinne genügen den Orthogonalitätsrelationen[4]):

$$\int_{-\pi}^{\pi} Ce_m(h^2, \eta) \cdot Ce_n(h^2, \eta) \cdot d\eta = 0 \qquad (m \neq n) \tag{7}$$

---

[1]) E. Mathieu, a. a. O. S. 130.

[2]) E. T. Whittaker, a. a. O. S. 411.

[3]) B. Sieger, Diss. Würzburg, S. 19. 1908.

[4]) E. T. Whittaker, a. a. O. S. 411.

$$(8)\qquad \int\limits_{-\pi}^{\pi} Se_m(h^2,\eta)\cdot Se_n(h^2,\eta)\cdot d\eta = 0, \qquad (m \neq n)$$

$$(9)\qquad \int\limits_{-\pi}^{\pi} Se_m(h^2,\eta)\cdot Ce_n(h^2,\eta)\cdot d\eta = 0.$$

In der Form, wie ihre Reihenentwicklungen vorliegen, sind **Mathieus** Funktionen nicht normiert, d. h. es gilt:

$$\int\limits_{-\pi}^{\pi} [Ce_n(h^2,\eta)]^2\cdot d\eta = \text{Konstante},$$

$$\int\limits_{-\pi}^{\pi} [Se_n(h^2,\eta)]^2\cdot d\eta = \text{Konstante}.$$

Weiter sind sämtliche Ableitungen der **Mathieuschen** Funktionen, gemittelt über eine Periode, gleich Null:

$$\int\limits_{-\pi}^{\pi} Ce_{2n}^{(p)}(h^2,\eta)\cdot d\eta = 0; \qquad p > 0$$

wobei p die p-fache Differentiation nach η bedeutet. In dem Intervall $-\pi \leqq \eta \leqq \pi$ gemittelt, sind alle Funktionen Ce ungerader Ordnung und sämtliche Funktionen Se gleich Null:

$$\int\limits_{-\pi}^{\pi} Ce_{2n+1}(h^2,\eta)\cdot d\eta = 0,$$

$$\int\limits_{-\pi}^{\pi} Se_n(h^2,\eta)\cdot d\eta = 0.$$

Lösungen der Gleichung (6) erhalten wir, indem wir η durch $i\xi$ ersetzen, aus denjenigen der Gleichung (5). Wir bezeichnen sie mit

$$\mathfrak{C}e_g(h^2,\xi) \quad \text{und} \quad \mathfrak{S}e_g(h^2,\xi).$$

Bei gleichem Index g gehört zu jeder dieser Funktionen derselbe Wert

$$R = f(h^2),$$

wie zu den entsprechenden Funktionen

$$Ce_g(h^2,\eta) \quad \text{und} \quad Se_g(h^2,\eta).$$

4. Die Lösung des Randwertproblems

Nach dem Vorhergehenden können wir eine Lösung der Differentialgleichung (4) ansetzen in der Form:

$$u = \sum_0^\infty A_n \cdot \mathfrak{Ce}_n(h^2, \xi) \cdot Ce_n(h^2, \eta)$$
$$+ \sum_0^\infty B_n \cdot \mathfrak{Se}_n(h^2, \xi) \cdot Se_n(h^2, \eta).$$

Zur Bestimmung der Konstanten A_n und B_n haben wir die Bedingung, daß u am Leiterumfang ($\xi = \xi_1$) den Wert K haben muß:

$$u_{\xi=\xi_1} = K = \sum_0^\infty A_n \cdot \mathfrak{Ce}_n(h^2, \xi_1) \cdot Ce_n(h^2, \eta)$$
$$+ \sum_0^\infty B_n \mathfrak{Se}_n(h^2, \xi_1) \cdot Se_n(h^2, \eta).$$

Die Konstanten A_n und B_n erhalten wir, wenn wir links und rechts des Gleichheitszeichens bzw. mit $Ce_n(h^2, \eta)$ und mit $Se_n(h^2, \eta)$ multiplizieren und sodann von $-\pi$ bis π mitteln. Wegen der im vorigen Abschnitt erwähnten Beziehungen fallen alle B_n und die A_n mit ungeradem Index heraus und es entstehen:

$$A_{2n} = K \cdot \frac{\int\limits_{-\pi}^{\pi} Ce_{2n}(h^2, \eta) \cdot d\eta}{\mathfrak{Ce}_{2n}(h^2, \xi_1) \cdot \int\limits_{-\pi}^{\pi} [Ce_{2n}(h^2, \eta)]^2 \cdot d\eta}; \quad n = 0, 1, 2 \ldots$$

Die vollständige Lösung unseres Randwertproblems lautet somit:

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} u = K \cdot \sum_0^\infty & \frac{\int\limits_{-\pi}^{\pi} Ce_{2n}(h^2, \eta) \cdot d\eta}{\mathfrak{Ce}_{2n}(h^2, \xi_1) \cdot \int\limits_{-\pi}^{\pi} [Ce_{2n}(h^2, \eta)]^2 \cdot d\eta} \\ & \cdot \mathfrak{Ce}_{2n}(h^2, \xi) \cdot Ce_{2n}(h^2, \eta), \end{aligned} \right.$$

mit $n = 0, 1, 2, 3 \ldots$

5. Reihenentwicklungen für die benutzten Funktionen

Die von uns benutzten Funktionen $Ce_{2n}(h^2, \eta)$ sind identisch mit denjenigen, die Heine[1]) als Funktionen der ersten Klasse bezeichnet.

---

1) E. Heine, Handbuch der Kugelfunktionen, I. S. 401.

Ihre Reihenentwicklung lautet:

$$Ce_{2n}(h^2, \eta) = \alpha_0 + \sum_1^\infty \alpha_n \cdot \cos 2n\eta, \tag{11}$$

wobei die Koeffizienten α Funktionen von h^2 sind.

Bei der Berechnung der Reihen geht man so vor, daß man nach Potenzen von h^2 entwickelt. Bis zur 10. Potenz von h sind diese Reihen bekannt.

Sie lauten¹):

$$Ce_0(h^2, \eta) = 1 + h^2\left\{\frac{-\cos 2\eta}{2}\right\} + h^4 \cdot \frac{\cos 4\eta}{32} + h^6\left\{\frac{-\cos 6\eta}{2^7 \cdot 3^2}\right.$$
$$\left. + 7 \cdot \frac{\cos 2\eta}{2^7}\right\} + h^8\left\{\frac{\cos \delta\eta}{2^{13} \cdot 3^2} - \frac{5\cos 4\eta}{2^7 \cdot 3^2}\right\} + \ldots$$

$$Ce_2(h^2, \eta) = \cos 2\eta + h^2\left\{-\frac{1}{12}\cos 4\eta + \frac{1}{4}\right\} + \frac{h^4}{384}\cos 6\eta$$
$$- h^6\left\{\frac{\cos 8\eta}{23040} + \frac{43\cos 4\eta}{13824} + \frac{5}{192}\right\}$$
$$+ h^8\left\{\frac{\cos 10\eta}{2\,211\,840} + \frac{287 \cdot \cos 6\eta}{2\,211\,840}\right\}$$
$$+ h^{10}\left\{\frac{-\cos 12\eta}{309\,657\,600} - \frac{41\cos 8\eta}{16\,588\,800}\right.$$
$$\left. + \frac{21\,059\cos 4\eta}{79\,626\,240} + \frac{1363}{22184}\right\} + \ldots$$

$$Ce_4(h^2, \eta) = \cos 4\eta + h^2\left\{\frac{-\cos 6\eta}{20} + \frac{\cos 2\eta}{12}\right\}$$
$$+ h^4\left\{\frac{\cos 8\eta}{960} + \frac{1}{192}\right\}$$
$$+ h^6\left\{\frac{-\cos 10\eta}{80640} - \frac{13\cos 6\eta}{96000} + \frac{11\cos 2\eta}{17280}\right\}$$
$$+ h^8\left\{\frac{\cos 12\eta}{10321920} + \frac{23\cos 8\eta}{6048000} - \frac{1}{92160}\right\}$$
$$+ h^{10}\left\{\frac{-\cos 14\eta}{1\,857\,945\,600} + \frac{53 \cdot \cos 10\eta}{1\,032\,192\,000}\right.$$
$$\left. + \frac{4037\cos 6\eta}{2\,419\,200\,000} + \frac{439 \cdot \cos 2\eta}{62\,208\,000}\right\} + \ldots$$

und die Funktionen höherer Ordnung folgen aus:

---

1) E. Mathieu, a. a. O. S. 132.

$$\begin{aligned} Ce_g(h^2,\eta) = \cos g\,\eta &+ h^2\left\{\frac{-\cos(g+2)\eta}{4(g+1)} + \frac{\cos(g-2)\eta}{4(g-1)}\right\} \\ &+ h^4\left\{\frac{\cos(g+4)\eta}{32(g+1)(g+2)} + \frac{\cos(g-4)\eta}{32(g-1)(g-2)}\right\} \\ &+ h^6\left\{\frac{-\cos(g+6)\eta}{2^7\cdot 3\cdot(g+1)(g+2)(g+3)} + \frac{-(g^2+4g+7)\cos(g+2)\eta}{2^7\cdot(g+1)^3\cdot(g-1)\cdot(g+2)}\right. \\ &+ \left.\frac{(g^2-4g+7)\,.\cos(g-2)\eta}{2^7\cdot(g-1)^3\cdot(g+1)\cdot(g-2)} + \frac{\cos(g-6)\eta}{2^7\cdot 3\cdot(g-1)\cdot(g-2)\cdot(g-3)}\right\} \\ &+ h^8\left\{\frac{\cos(g+8)\eta}{2^{11}\cdot 3\cdot(g+1)\cdot(g+2)\cdot(g+3)\cdot(g+4}\right. \\ &+ \frac{(g^3+7g^2+20g+20)\cos(g+4)\eta}{2^9\cdot 3\cdot(g+1)^3\cdot(g-1)\cdot(g+2)^2\cdot(g+3)} \\ &+ \frac{(g^3-7g^2+20g-20)\cos(g-4)\eta}{2^9\cdot 3\cdot(g-1)^3\cdot(g+1)\cdot(g-2)^2\cdot(g-3)} \\ &+ \left.\frac{\cos(g-8)\eta}{2^{11}\cdot 3\cdot(g-1)\cdot(g-2)\cdot(g-3)\cdot(g-4)}\right\} + \ldots \end{aligned}$$

Aus den angeschriebenen Reihen sieht man folgendes: Der Koeffizient α_0 in (11) ist bei Ce_0 gleich eins, bei Ce_2 proportional zu h^2, bei Ce_4 proportional zu h^4, bei Ce_g proportional zu h^g, usw. Er verschwindet also mit h von g-ter Ordnung.

Bei den Koeffizienten α_n ist immer einer, der nicht verschwindet, wenn h nach Null strebt und zwar ist es immer α_n, wenn $2n$ die Ordnung der Mathieuschen Funktion bezeichnet.

Wir betrachten nun die Koeffizienten in der Reihe (10) für u.

Wenn h nach Null strebt, streben sämtliche Ausdrücke

$$\int_{-\pi}^{\pi} Ce_{2n}(h^2,\eta)\cdot d\eta\,; \qquad (n \neq 0)$$

nach Null. Nur der Ausdruck

$$\frac{1}{2\pi}\cdot\int_{-\pi}^{\pi} Ce_0(h^2,\eta)\cdot d\eta$$

strebt nach Eins.

Dagegen streben sämtliche Ausdrücke

$$\frac{1}{2\pi}\cdot\int_{-\pi}^{\pi}[Ce_{2n}(h^2,\eta)]^2\cdot d\eta\,; \qquad (n \neq 0)$$

für

$$h \longrightarrow 0$$

nach dem Wert $\frac{1}{2}$. Der Ausdruck

$$\frac{1}{2\pi} \cdot \int_{-\pi}^{\pi} [Ce_0(h^2, \eta)]^2 \cdot d\eta$$

strebt für

$$h \longrightarrow 0$$

nach Eins.

Diese Überlegungen werden wir im nächsten Abschnitt verwenden.

6. Vergleich mit dem Kreisquerschnitt

Heine[1]) hat gezeigt, daß sich die Mathieuschen Funktionen nach Besselschen Funktionen entwickeln lassen.

Wir gehen dabei aus von der Tatsache, daß sich jede gerade Funktion $u(\xi, \eta)$ nach Mathieuschen Funktionen entwickeln läßt gemäß:

$$u(\xi, \eta) = \sum_0^\infty a_m \mathfrak{C}\mathfrak{e}_m(h^2, \xi) \cdot Ce_m(h^2, \eta). \tag{12}$$

Als Funktion u nehmen wir den Ausdruck

$$\cos(i\alpha x); \qquad i = \sqrt{-1},$$

der ein Integral der Gleichung (1) darstellt und multiplizieren nun in 12 beiderseits mit $Ce_m(h^2, \eta)$, wonach wir von $-\pi$ bis π mitteln.

Es entsteht

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos\{i\alpha \cdot c \cdot \cos\eta \cdot \mathfrak{Cos}\{\xi\} \, d\eta \cdot Ce_m(h^2, \eta) = A_m \cdot \mathfrak{C}\mathfrak{e}_m(h^2, \xi).$$

Beachtet man nun die Beziehung (11) sowie die bekannte Gleichung[2]):

$$J_{2n}(x) = \frac{(-1)^n}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(x \cos\eta) \cdot \cos(2n\eta) \cdot d\eta,$$

---

1) E. Heine, a. a. O. S. 414.

2) Nielsen, Handbuch der Zylinderfunkt., S. 60.

so geht hervor

$$(13)\quad \begin{cases} A_{2n}\,\mathfrak{Ce}_{2n}(h^2,\ \xi) \\ = \alpha_0 \cdot J_0(i\alpha \cdot c \cdot \mathfrak{Cos}\,\xi) + \sum_1^{\infty}(-1)^n \cdot \alpha_n \cdot J_{2n}(i\alpha \cdot c\,\mathfrak{Cos}\,\xi). \end{cases}$$

Die Koeffizienten α_0 und α_n sind sämtlich bekannt aus den Reihen des vorigen Abschnittes. Die Koeffizienten A_{2n} fallen bei allen Anwendungen von (13) heraus.

Wenn die Exzentrizität c der Fundamentalellipse nach Null strebt, während die Konstante α einen endlichen Wert annimmt, so strebt η nach dem Polarwinkel φ und die Ausdrücke

$$c \cdot \mathfrak{Cos}\,\xi \quad \text{und} \quad c \cdot \mathfrak{Sin}\,\xi$$

streben beide nach r, so daß die Transformationsgleichungen (2) übergehen in

$$x = r \cdot \cos\varphi,$$

$$y = r \cdot \sin\varphi.$$

Insbesondere ist also zu beachten, daß das Produkt

$$c \cdot \mathfrak{Cos}\,\xi \quad \text{bzw.} \quad c \cdot \mathfrak{Sin}\,\xi$$

stets endlich bleibt bei diesem Grenzübergang. Wenden wir diese Überlegungen, sowie jene des vorigen Abschnittes auf die Gleichungen (13) und (10) an, so ergibt sich:

$$(13')\qquad [A_{2n} \cdot \mathfrak{Ce}_{2n}(h^2,\ \xi)]_{h^2 \to 0} = (-1) \cdot \alpha_n \cdot J_{2n}(i\alpha r)$$

und

$$[A_0 \cdot \mathfrak{Ce}_0(h^2,\ \xi)]_{h^2 \to 0} = \alpha_0 \cdot J_0(i\alpha \cdot r).$$

Durch Vertauschen von ξ mit $i\eta$ erhält man:

$$A_{2n} \cdot Ce_{2n}(h^2, \eta) = \alpha_0 \cdot J_0(i\alpha \cdot c \cdot \cos\eta) + \sum_1^{\infty}(-1)^n \cdot \alpha_n \cdot J_{2n}(i \cdot \alpha \cdot c \cdot \cos\eta)$$

und

$$[A_{2n} \cdot Ce_{2n}(h^2,\ \eta)]_{h^2 \to 0} = \cos 2n\varphi,$$

$$[A_0 \cdot Ce_0(h^2,\ \eta)]_{h^2 \to 0} = 1.$$

Bezeichnen wir mit R den Wert

$$(c \cdot \mathfrak{Cos}\,\xi_1)_{\substack{\xi_1 \to \infty \\ c \to 0}},$$

also den äußeren Leiterhalbmesser bei verschwindender Exzentrizität, so schreibt sich die Gleichung (10) für

$$(10') \quad \left\{ \begin{aligned} & h^2 \longrightarrow 0: \\ & u = K \cdot \frac{J_0(i\,\alpha\,r)}{J_0(i\,\alpha\,R)}. \end{aligned} \right.$$

Es ist dies in der Tat der Ausdruck, der sich bei der Lösung der Gleichung (1) im Kreis mit der Randbedingung, daß u auf dem Kreisumfang den Wert K annehme, ergibt.

7. Entwicklung von u bei verschwindend kleiner Exzentrizität

Wir entwickeln u unter Beibehaltung von h^2 und Vernachlässigung der höheren Potenzen.

Zunächst ist aus früheren Überlegungen klar, daß wir in diesem Falle nur die ersten zwei Glieder der Reihe (10) brauchen, da die nächsten Glieder h^2 nur in höherer als der ersten Potenz enthalten:

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} Ce_0(h^2, \eta) \cdot d\eta = 1,$$

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} Ce_2(h^2, \eta) \cdot d\eta = \frac{h^2}{4} + \ldots,$$

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} Ce_4(h^2, \eta) \cdot d\eta = \frac{h^4}{192} + \ldots \text{ usw.},$$

während im Nenner jedes Gliedes von (10) der Ausdruck

$$\int_{-\pi}^{\pi} [Ce_{2n}(h^2, \eta)]^2 \cdot d\eta$$

nicht mit h^2 nach Null strebt, sondern stets endlich bleibt und zwar gilt mit der erwähnten Näherung:

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} [Ce_0(h^2, \eta)]^2 \cdot d\eta = 1,$$

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} [Ce_2(h^2, \eta)]^2 \cdot d\eta = \frac{1}{2} \text{ usw.}$$

Im Nenner vernachlässigen wir additive Glieder mit h^2 als Faktor, also:

$$A_0 \cdot \mathfrak{Ce}_0(h^2, \xi_1) = \quad J_0(i \cdot \alpha \cdot R),$$
$$A_2 \cdot \mathfrak{Ce}_2(h^2, \xi_1) = -J_2(i \cdot \alpha \cdot R).$$

Nach Anwendung ähnlicher Überlegungen auf die Zählerausdrücke in (10) erhält man

$$(10'') \quad \left| \begin{aligned} u = K \Biggl\{ & \frac{J_0(i \cdot \alpha \cdot r) \cdot \left\{1 - \frac{h^2}{2} \cdot \cos 2\varphi\right\}}{J_0(i \cdot \alpha \cdot R)} - \frac{J_2(i\,\alpha\,r) \cdot h^2}{2 J_0(i \cdot \alpha \cdot R)} \\ & + \frac{J_2(i \cdot \alpha \cdot r) \cdot h^2 \cdot \cos 2\varphi}{2 \cdot J_2(i \cdot \alpha \cdot R)} \Biggr\} + \cdots \end{aligned} \right.$$

Hiermit ist die Entwicklung von u ermittelt.

8. Das Flächenintegral von u

Für spätere Berechnungen brauchen wir das über die Ellipsenfläche erstreckte Integral:

$$\int d x \cdot \int d y \cdot u = \dot{M}.$$

Für das Linienelement erhält man in elliptischen Koordinaten den Ausduck

$$(ds)^2 = (\mathfrak{Cof}^2 \xi - \cos^2 \eta) \cdot c^2 \cdot \{d\xi^2 + d\eta^2\}.$$

Das Flächenelement lautet somit:

$$dx \cdot dy = c^2 (\mathfrak{Cof}^2 \xi - \cos^2 \eta) \cdot d\xi \cdot d\eta,$$

und das Flächenintegral:

$$M = \int_0^{\xi_1} d\xi \cdot \int_{-\pi}^{\pi} d\eta \cdot c^2 \cdot (\mathfrak{Cof}^2 \xi - \cos^2 \eta) \cdot u.$$

Nun genügt aber u der Differentialgleichung (4), d. h.

$$u = [\alpha^2 \cdot c^2 \cdot (\mathfrak{Cof}^2 \xi - \cos^2 \eta)]^{-1} \cdot \left\{\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2}\right\}.$$

Hierdurch schreibt sich das Integral:

$$M = \int_0^{\xi_1} d\xi \cdot \int_{-\pi}^{\pi} d\eta \cdot \frac{1}{\alpha^2} \cdot \left\{\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2}\right\}.$$

Schreiben wir für die Koeffizienten unter dem Summenzeichen in Gleichung (10) zur Abkürzung B_{2n}, und bezeichnen wir mit den oberen Strichen die Differentiation nach ξ, bzw. nach η, so ergibt sich:

$$M = \frac{K}{\alpha^2} \cdot \int_0^{\xi_1} d\xi_1 \cdot \int_{-\pi}^{\pi} d\eta \cdot \sum_0^{\infty} B_{2n}$$
$$\cdot \{\mathfrak{Ce}''_{2n}(h^2, \xi) \cdot Ce_{2n}(h^2, \eta) + \mathfrak{Ce}_{2n}(h^2, \xi) \cdot Ce''_{2n}(h^2, \eta)\}.$$

Nach einem früheren Satz ist

$$\int_{-\pi}^{\pi} d\eta \cdot Ce''_{2n}(h^2, \eta) = 0$$

und ebenso gilt:

$$\mathfrak{Ce}'_{2n}(h^2, 0) = 0.$$

Das Integral wird demnach:

$$M = \frac{K}{\alpha^2} \cdot \sum_0^{\infty} B_{2n} \cdot \mathfrak{Ce}'_{2n}(h^2, \xi_1) \cdot \int_{-\pi}^{\pi} Ce_{2n}(h^2, \eta) \cdot d\eta, \tag{14}$$

oder ausgeschrieben:

$$M = \frac{K}{\alpha^2} \cdot \sum_0^{\infty} \frac{\mathfrak{Ce}'_{2}(h^2, \xi_1)}{\mathfrak{Ce}_{2n}(h^2, \xi_1)} \cdot \frac{\left\{\int_{-\pi}^{\pi} Ce_{2n}(h^2, \eta) \cdot d\eta\right\}^2}{\int_{-\pi}^{\pi} [Ce_{2n}(h^2, \eta)]^2 \cdot d\eta}. \tag{14'}$$

Wir entwickeln nun diesen Ausdruck für kleine h^2 unter Beibehaltung von h^2 und Vernachlässigung der höheren Potenzen.

9. Reihenentwicklung für M

Aus früheren Überlegungen ist sofort klar, daß wir nur das erste Glied der Reihe (14') brauchen, da das zweite Glied bereits h^4 als Faktor besitzt.

Mit dem oberen Strich ist in 14' die Differentiation nach ξ bezeichnet worden. Nun gilt aber

$$\frac{d}{d\xi} = \frac{d}{d(c\,\mathfrak{Cos}\,\xi)} \cdot c \cdot \mathfrak{Sin}\,\xi,$$

und folglich im Grenzfall $h^2 \longrightarrow 0$:

$$\frac{d}{d\xi} = r \cdot \frac{d}{dr}.$$

Beachtet man dies, sowie die Überlegungen des Abschnittes 5 und 6, so erhält man

$$(14'')\quad \begin{cases} M = i\cdot\frac{K}{\alpha}\cdot 2\pi\cdot\frac{R}{J_0(i\cdot\alpha\cdot R)} \\ \qquad\cdot\left\{\left[\frac{d\,J_0(i\,\alpha\,r)}{d(i\,\alpha\,r)}\right]_{r=R} - \frac{h^2}{2}\cdot\left[\frac{d\,J_2(i\,\alpha\,r)}{d(i\,\alpha\,r)}\right]_{r=R}\right\} + \ldots \end{cases}$$

Der Ausdruck (14″) läßt sich auch aus der Formel (10″) ableiten mit Hilfe von

$$M = \int\limits_{-\pi}^{\pi} d\varphi\cdot\int\limits_{0}^{R} r\cdot u\cdot dr.$$

Hierbei tritt das Integral:

$$\int x\cdot J_2(\beta x)\,dx$$

auf, für das man nach einer leichten Rechnung erhält

$$\int x\cdot J_2(\beta x)\,dx = -\frac{J_0(\beta x)}{\beta^2} - \frac{x}{\beta}\cdot\frac{d\,J_2(\beta x)}{d(\beta x)}.$$

Unter Benutzung dieser Formel ergibt die Integration von (10″):

$$M = i\cdot\frac{K}{\alpha}\cdot 2\pi\cdot\frac{R}{J_0(i\cdot\alpha\cdot R)}\cdot\left\{\left[\frac{d J_0(i\,\alpha\,r)}{d(i\,\alpha\,r)}\right]_{r=R} - \frac{h^2}{2}\left[\frac{d J_2(i\,\alpha\,r)}{d(i\,\alpha\,r)}\right]_{r=R}\right\}$$
$$-\frac{K\cdot 2\pi}{J_0(i\,\alpha\,R)}\cdot\frac{h^2}{2\alpha^2}\cdot\{J_0(i\,\alpha\,R) - 1\} + \ldots.$$

Nun ist aber die Exzentrizität c nach Voraussetzung gegenüber dem Leiterradius R zu vernachlässigen und folglich ist das zweite Glied gegenüber dem ersten zu vernachlässigen, wenn wir nur Glieder mit der ersten Potenz von h^2 beachten wollen.[1])

Die Integration von (10″) ergibt demnach ein mit (14″) übereinstimmendes Resultat.

Hiermit sind die Berechnungen allgemeiner Art beendet und wenden wir uns den besonderen Fällen der Stromverdrängung und der Feldverdrängung zu.

---

[1]) Genauer ist vorausgesetzt, daß $h^2 = \frac{\alpha^2 c^2}{4}$ klein von der ersten Ordnung gegen eins ist und c klein von der ersten Ordnung gegen R. Dann ist aber $\alpha^2 R^2$ groß von der ersten Ordnung gegen eins, q. e. d.

10. Stromverdrängung im elliptischen Zylinder

Bei der Stromverdrängung verlaufen die elektrischen Kraftlinien parallel zur Leiterachse. Wir müssen also u der elektrischen Leitungsstromdichte s gleich setzen und es entspricht der Ausdruck (14) bzw. (14″) dem gesamten elektrischen Strom I durch den Leiter.

$$M = I. \tag{15}$$

Uns interessiert das Verhältnis der Impedanz Z pro Längeneinheit zum Gleichstromwiderstand R_0 der Längeneinheit.

Bezeichnet man mit ϱ den spezifischen Widerstand des Leitermateriales, so beträgt der Spannungsabfall pro Längeneinheit des Leiters bei Gleichstrom von der Stärke I:

$$e_0 = I \cdot \frac{\varrho}{\pi \cdot a \cdot b},$$

wobei a und b die große und die kleine Halbachse der Ellipse bezeichnen.

Nach der Formel (8) gilt:

$$a = c \cdot \mathfrak{Cof}\, \xi_1,$$
$$b = c \cdot \mathfrak{Sin}\, \xi_1.$$

Der Spannungsabfall bei Wechselstrom beträgt:

$$e = I \cdot Z = \varrho \cdot K.$$

Das Verhältnis der Impedanz zum Gleichstromwiderstand wird demnach:

$$\frac{Z}{R_0} = \frac{K \cdot \pi \cdot c^2 \cdot \mathfrak{Cof}\, \xi_1 \cdot \mathfrak{Sin}\, \xi_1}{M}, \tag{16}$$

wobei M der Gleichung (14′) zu entnehmen ist.

Mit der Formel (16) ist das Problem der Stromverdrängung im elliptischen Zylinder formal völlig gelöst.

Wir entwickeln nun noch Z/R_0 unter den gleichen Voraussetzungen, die bereits früher gemacht wurden.

Da der Nenner von M im Ausdruck Z/R_0 als Zähler auftritt, entwickeln wir den Nenner von M nach Potenzen von h^2 und vernachlässigen im Zähler von M bereits Glieder mit h^2 als Faktor.

Nach einiger Rechnung entsteht:

$$(16') \qquad \frac{Z}{R_0} = - i \cdot \frac{\alpha R}{2} \cdot \frac{\left[J_0 (i \alpha R) - \frac{h^2}{2} \cdot J_2 (i \alpha R) \right]}{\left\{ \frac{d J_0 (i \alpha r)}{d (i \alpha r)} \right\}_{r = R}} .$$

Wie man sich leicht überzeugt, stimmt dieser Ausdruck mit jenem im Falle des Kreises[1]) völlig überein, sobald man h^2 gleich Null setzt.

Die Formel 16′ erlaubt, die Impedanz eines elliptischen Leiters bei kleiner Exzentrizität zu berechnen.

11. Magnetische Feldverdrängung im elliptischen Zylinder

Im Falle der magnetischen Feldverdrängung verlaufen die magnetischen Kraftlinien parallel zur Leiterachse und wir setzen die Größe u der magnetischen Feldstärke H gleich.

Uns interessiert in diesem Falle die in dem Zylinder dissipierte Joulesche Energie, sowie die in ihm enthaltene magnetische Energie.

Zur Berechnung dieser Größen kann man drei Wege einschlagen.[2]) Wir benutzen jene Methode, welche auf dem Begriff der induzierten elektromotorischen Kraft beruht.

Die Magnetisierungsspule besitze w Windungen in der Längeneinheit und führe den *effektiven* Strom I.

Dann gilt:

$$(17) \qquad K = \frac{4\pi}{c} \cdot w \cdot I .$$

Der gesamte magnetische Fluß durch den elliptischen Zylinder beträgt:

$$(18) \qquad F = \mu \cdot M ,$$

wobei M der Gleichung (14′) zu entnehmen ist.

Dieser Fluß induziert in der Längeneinheit der Magnetisierungsspule eine elektromotorische Kraft:

$$(19) \qquad E = - \frac{1}{c} \cdot w \cdot \frac{\partial F}{\partial t} = - i \cdot \omega \cdot \frac{w}{V_0} \cdot F .$$

Man muß nun bedenken, daß F letzten Endes in I ausgedrückt ist, vermöge der Gleichungen (18) und (17).

---

[1]) E. Jahnke u. F. Emde, Funktiontafeln, S. 148, Gleichung 9.

[2]) M. Strutt, Ann. d. Phys. 82. S. 605. 1927.

Der reelle Teil des Ausdrucks (19) stellt eine Spannung dar, die genau entgegengesetzte Phase besitzt, wie der Strom I. Dieser reelle Teil, multipliziert mit I, gibt also die in dem elliptischen Zylinder pro Längeneinheit dissipierte Joulesche Energie an.

Man findet somit für die Joulesche Wärme:

$$(20)\quad Q = \varrho \cdot w^2 \cdot I^2 \cdot \alpha^2 \cdot Re \left\{ \sum_0^\infty \frac{\mathfrak{Ce}_{2n}'(h^2, \xi_1)}{\mathfrak{Ce}_{2n}(h^2, \xi_1)} \cdot \frac{\left\{ \int\limits_{-\pi}^{\pi} Ce_{2n}(h^2, \eta) \cdot d\eta \right\}^2}{\int\limits_{-\pi}^{\pi} [Ce_{2n}(h^2, \eta)]^2 d\eta} \right\},$$

wobei

$$Re(\quad) = \text{reeller Teil.}$$

Verwendet man für ϱ und I die praktische Einheit und für die Längeneinheit das cm, so erhält man aus der Gleichung (20) sofort Q in Watt/cm.

Bei kleiner Exzentrizität können wir die Reihe nach h^2 entwickeln und es entsteht gemäß der Gleichung (14''):

$$(20')\quad \left\{ \begin{aligned} Q = \varrho \cdot w^2 \cdot I^2 \cdot Re \Big\{ i \cdot 2\pi \cdot \frac{\alpha R}{J_0(i \cdot \alpha \cdot R)} \cdot \Big[\left(\frac{d J_0(i\alpha r)}{d(i\alpha r)} \right)_{r=R} \\ - \frac{h^2}{2} \cdot \left(\frac{d J_2(i\alpha r)}{d(i\alpha r)} \right)_{r=R} \Big] \Big\}. \end{aligned} \right.$$

Der imaginäre Teil des Ausdrucks (19) stellt eine Spannung dar, deren Phase um 90° gegen diejenige des Stromes I verschoben ist. Dieser Teil, multipliziert mit I, gibt demnach die in der Längeneinheit des elliptischen Zylinders enthaltene magnetische Energie an:

$$(21)\quad T = \varrho \cdot w^2 \cdot I^2 \cdot \alpha^2 \cdot Jm \left\{ \sum_0^\infty \frac{\mathfrak{Ce}_{2n}'(h^2, \xi_1)}{\mathfrak{Ce}_{2n}(h^2, \xi_1)} \cdot \frac{\left\{ \int\limits_{-\pi}^{\pi} Ce_{2n}(h^2, \eta)\, d\eta \right\}^2}{\int\limits_{-\pi}^{\pi} [Ce_{2n}(h^2, \eta)]^2 d\eta} \right\},$$

wobei

$$Jm(\quad) = \text{imaginärer Teil.}$$

Ähnlich wie für die Joulesche Energie erhalten wir für kleine Exzentrizität den Ausdruck:

$$(21')\quad \left\{ \begin{aligned} T = \varrho \cdot w^2 \cdot I^2 \cdot Jm \Big\{ i \cdot 2\pi \cdot \frac{\alpha R}{J_0(i\alpha R)} \cdot \Big[\left(\frac{d J_0(i\alpha r)}{d(i\alpha r)} \right)_{r=R} \\ - \frac{h^2}{2} \cdot \left(\frac{d J_2(i\alpha r)}{d(i\alpha r)} \right)_{r=R} \Big] \Big\}. \end{aligned} \right.$$

Hiermit ist das Problem der magnetischen Feldverdrängung im elliptischen Zylinder gelöst.

12. Schlußbemerkungen

Eigenschaften der Mathieuschen Funktionen, deren wir uns zur Lösung der vorliegenden Randwertaufgabe bedienten, sind nur wenige bekannt. Außer den Orthogonalitätsrelationen lassen sich noch einige Eigenschaften unmittelbar aus den Reihenentwicklungen ablesen. Wir gaben sie in den Abschnitten III, V, VI und VII an und benutzten sie zugleich.

Mit Wirbelströmen im elliptischen Zylinder beschäftigte sich bereits R. Maclaurin.[1] Seine Betrachtungen waren jedoch auf die Auffindung der Eigenzeitkonstanten solcher Zylinder gerichtet, ein Problem, dessen Behandlung und Lösung vollständig parallel verläuft mit der Bestimmung der Eigenschwingungen einer elliptischen Membran[2]) und eines elliptischen Wasserbeckens.[3])

Wir möchten darauf hinweisen, daß der Ausdruck (10) auch die Durchbiegung einer hydrostatisch belasteten Membran angibt, die, wie wir an anderer Stelle[4]) zeigten, in einfacher Beziehung steht zu den in dieser Arbeit behandelten Problemen.

Für die numerische Beherrschung der Mathieuschen Funktionen ist zurzeit noch wenig geschehen.

Zunächst sind ihre Reihenentwicklungen nur für kleine h bekannt. Von keiner der Reihen ist das allgemeine Glied bekannt (obwohl man dies bei oberflächlicher Betrachtung von Whittakers[5]) Reihen vermuten könnte). Eine Tabellierung ist bis jetzt sogar für diese kleine h nicht erfolgt. Für die hier behandelten Probleme wäre eine Tabellierung der Mathieuschen Funktionen im engeren Sinn für imaginäre h^2 notwendig.

Unsere Entwicklungen (10″, 14″, 16, 20′) und (21′) sind numerisch nicht ohne weiteres verwertbar, da es keine Tabellen der Besselschen Funktion J_2' mit komplexem Argument gibt. Man kann aber mit Hilfe der Formel:

$$\frac{dJ_2(i\cdot\alpha\cdot R)}{d(i\cdot\alpha\cdot R)} = -\frac{4}{(\alpha\cdot R)^2}\cdot\frac{dJ_0(i\alpha R)}{d(i\alpha R)} - \frac{2i}{\alpha R}J_0(i\alpha R) - \frac{dJ_0(i\alpha R)}{d(i\alpha R)}$$

---

1) R. Maclaurin, Proc. Camb. Phil. Soc. 17. S. 41. 1899.

2) E. Mathieu, a. a. O.

3) H. Jeffreys, Proc. Lond. math. Soc. 23. S. 440. 1925.

4) M. Strutt, Physica 6. S. 364. 1926.

5) E. T. Whittaker, a. a. O. S. 411.

diese Funktionen durch die Funktionen J_0 und J_0' ausdrücken, die für komplexes Argument $x \cdot (1 \pm i)$ tabelliert sind.[1])

Für sehr große Werte

$$\alpha R$$

lassen sich an Stelle von (14″, 16′, 20′, 21′) Näherungsformeln schreiben, die man erhält, wenn man die **Besselschen** Funktionen durch ihre asymptotischen Werte für großes Argument ersetzt.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, August 1927.

---

[1]) **H. B. Dwight**, Journ. Am. Inst. El. Eng. 42. S. 830. 1923.

(Eingegangen 12. September 1927)

3. *Über Koppelschwingungen kontinuierlicher Teilsysteme*[1];

von E. Waetzmann und K. Schuster

§ 1. Fragestellung

Die Untersuchung von Schwingungen mechanischer Systeme gestaltet sich — namentlich in theoretischer Hinsicht — verschieden, je nachdem, ob es sich um diskrete Massenpunkte oder um Kontinua handelt. Mathematisch kommt der Unterschied dadurch zum Ausdruck, daß man es im ersten Falle mit gewöhnlichen, im zweiten mit partiellen Differentialgleichungen zu tun hat. Die Bestimmung der Eigentöne, die das Hauptziel jeder Schwingungsuntersuchung bildet, führt dort auf eine algebraische, hier auf eine transzendente Frequenzgleichung. Außer den Eigentönen spielt bei den Schwingungen der Kontinua noch die räumliche Amplitudenverteilung, die einem bestimmten Eigentone zugeordnet ist, eine Rolle: die Eigenfunktion. Sie äußert sich in Erscheinungen wie den Chladnischen und Kundtschen Figuren.

Ist ein Schwingungssystem aus zwei oder mehreren Teilsystemen zusammengesetzt, die wenigstens angenähert aufeinander abgestimmt sind, so spricht man von „gekoppelten Schwingungen“ oder von „Koppelschwingungen“. Ihre Theorie ist für den speziellen Fall zweier Massenpunkte mit je einem Freiheitsgrade von M. Wien[2]) entwickelt worden. Entsprechende Messungen, die gute Übereinstimmung mit der Theorie ergaben, wurden am mehrfachen Pendel ausgeführt.[3]) So hatte man seit der grundlegenden Arbeit M. Wiens über die Koppelschwingungen von Gebilden, die als Massenpunkte behandelt werden dürfen, einigermaßen klare Vorstellungen. Allerdings kommt man leicht in Verlegenheit, wenn man in speziellen Fällen etwa angeben soll, ob Kraft- oder Massenkoppelung vorliegt, und wie die Koppelungsverhältnisse und ihre Wirkungen im einzelnen beschaffen sind.

---

[1]) Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der D. Phys. Ges. am 12. Juni 1927.

[2]) M. Wien, Wied. Ann. 61. S. 151, 1897.

[3]) E. Barton u. H. Browning, Phil. Mag. (6) 34. S. 246. 1917; 40. S. 611. 1920; 42. S. 17. 1921; A. Narayan, a. a. O. 43. S. 567. 1922; C. Lees, a. a. O. 48. S. 129. 1924; V. Solovieff, a. a. O. 50. S. 612. 1925.

Es liegen auch schon einige *experimentelle* Untersuchungen über die Schwingungen gekoppelter Kontinua vor.[1]) Zur Berechnung benutzte man dabei die Ergebnisse der Massenpunktstheorie. Das genügt in manchen Fällen, aber nicht immer. Die typischen Koppelungserscheinungen, vor allem die veränderte Lage der Eigentöne des Gesamtsystems gegenüber denjenigen der Einzelsysteme, machen sich auch bei Schwingungen gekoppelter Kontinua bemerkbar. Aber man kann nicht erwarten, daß die an Hand der Massenpunktsschwingungen hergeleiteten Begriffe und Gesetze im einzelnen auf den komplizierteren Fall der Kontinuumsschwingungen übertragen werden können. Ein wirklich klarer Einblick in die Vorgänge ist durch die rohe punktförmige Betrachtungsweise nicht zu gewinnen. Deshalb haben wir ein paar auch praktisch wichtige Modelle gekoppelter Teilsysteme, an denen sich der Übergang vom punktförmigen zum kontinuierlichen Verhalten gut verfolgen läßt, systematisch untersucht. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die experimentellen Ergebnisse und ihre Deutung, während die theoretische Berechnung in einer gesonderten Arbeit von K. Schuster gegeben wird.

Als Teilsysteme wurden benutzt: erstens Telephonmembranen (TM.), die den Vorteil bieten, daß eine elektrische Meßmethode zur Bestimmung der Eigenschwingungszahlen angewandt werden kann, und zweitens zylinderförmige Lufträume mit starren Seitenwänden. Die Höhe h der Luftsäule wurde von 1 cm bis zu einer halben Luftwellenlänge λ des Grundtones der TM. variiert. Folgende Systeme wurden untersucht: 1. eine Luftsäule von überall gleichem Durchmesser (5,3 cm), die an dem einen Ende durch eine TM., am andern durch eine starre Wand verschlossen ist (System I, Fig. 1a), 2. eine

---

[1]) H. Vogel, Ann. d. Phys. 62. S. 247. 1920; W. Hahnemann, H. Hecht und H. Lichte, Ztschr. f. techn. Phys. 4. S. 93. 1923. E. Mallet und G. Dutton, Journ. Inst. Electr. Eng. 63. S. 502. 1925.

Luftsäule von kleinerem Durchmesser (1 cm), die einerseits wieder durch eine starre Wand verschlossen ist, und am andern Ende in eine Kapsel größeren Querschnittes mündet, die ihrerseits durch die TM. abgeschlossen ist. Die Höhe der Kapsel (1,5 cm) wurde bisher nicht variiert (System II, Fig. 1b), 3. eine Luftsäule von überall gleichem Durchmesser (5,3 cm), die an beiden Enden durch TM. verschlossen ist, die ungefähr den gleichen Grundton haben (System III, Fig. 1c).

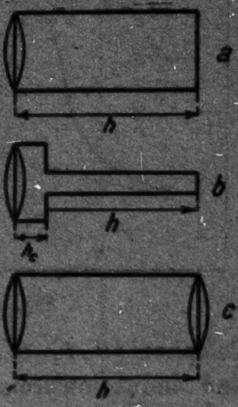


Fig. 1

§ 2. Meßmethode und Apparatur

Eines der Telephone wurde durch einen stetig veränderlichen Röhrengenerator (Rohrsummer nach Siemens & Halske) erregt, und es wurde die Summe der im Eisen verbrauchten Leistung $\overline{L}_e$ und der mechanisch-akustischen Leistung L bei verschiedenen Frequenzen nach **Hahnemann** und **Hecht**[1]) bestimmt, womit die Eigenschwingungszahlen des Systems gegeben sind. Sie fallen mit den bei konstanter Amplitude der erregenden Kraft bestimmten Resonanzstellen der mechanisch-akustischen Leistung fast genau zusammen.

Die Summe $(\overline{L}_e + \overline{L})$ steht mit der Kreisfrequenz ω in der Beziehung

$$\overline{L}_e + L = c \cdot \frac{\omega^2 (W - W_\Omega)}{(W - W_\Omega)^2 + \omega^2 l^2}, \tag{1}$$

worin W_Ω den Gleichstromwiderstand, $W = W(\omega)$ den Wattwiderstand und $l = l(\omega)$ die Selbstinduktion des Telephons bedeuten. c wird für die Berechnung als konstant angesetzt, was darauf hinauskommt, daß die Amplitude der erregenden Kraft konstant gehalten wird. Da es sich nur um Relativmessungen handelt, setzen wir $c = 1$. Zur Messung der Frequenz diente ein Frequenzmesser nach Siemens & Halske. Neben dem Gleichstromwiderstand müssen dann noch W und l gemessen werden, um die $(\overline{L}_e + \overline{L}) - \omega$-Kurven zu erhalten. Da die Eisenverluste in erster Näherung der Frequenz pro-

---

1) **W. Hahnemann** u. **H. Hecht**, Ann. d. Phys. **60.** S. 454. 1919.

portional sind, erhält man Kurven von der Gestalt der in Fig. 2 dargestellten Kurve. Die der geraden Linie zugehörenden Ordinatenwerte sind von den Gesamtwerten der Ordinaten abzuziehen, um die Resonanzkurven für die mechanisch-akustische Leistung allein zu bekommen.

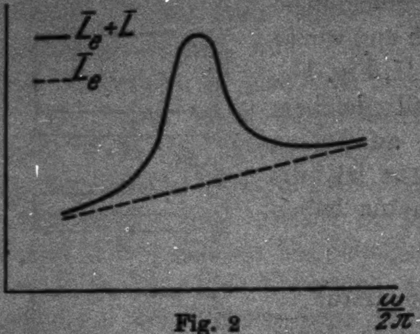


Fig. 2

Fig. 3 zeigt das Schaltungsschema für die Messung von W und l. R bedeutet den Rohrsummer, F den Frequenzmesser, S das Schwingungssystem mit dem zu messenden Telephon (W, l), C einen Glimmerkondensator, w_1, w_2 und w_3 sind induktionsfreie Widerstände, T_1 und T_2 die Anschlußstellen für das als Nullinstrument dienende Telephon. T_1 ist die Anschlußstelle in der Meßbrücke, T_2 die für den Wagnerschen Hilfszweig[1]) HH mit der Erdung E. Dieser Hilfszweig wurde zur Beseitigung kapazitiver Störungen angewandt. Um induktive Störungen zu vermeiden, wurden die Endpunkte der Brückenanordnung dicht aneinandergelegt[2]); die Widerstände selbst standen möglichst weit voneinander entfernt; die Zuleitungsdrähte waren bifilar gewickelt. Der Brückenstrom verschwindet, wenn

$$\frac{l}{C} = w_1 \cdot w_3 = W \cdot w_2 \tag{2}$$

ist, wobei alle Größen in CGS.-Einheiten auszudrücken sind. Daraus ergeben sich die gesuchten Größen W und l:

$$W = \frac{w_1 \cdot w_3}{w_2}\,; \qquad l = w_1 \cdot w_3 \cdot C\,. \tag{3}$$

Die Verbindung der einzelnen Teile der zu untersuchenden Systeme mußte so gestaltet werden, daß die Telephone selbst, inbesondere die Einspannung der TM., beim Anschließen an den Luftzylinder möglichst keine Veränderung erfuhren. Hierzu wurde folgende Anordnung (Fig. 4) getroffen: Die TM. von

---

[1]) K. W. Wagner, Elektrot. Ztschr. 32. S. 1001. 1911.

[2]) E. Grüneisen u. E. Giebe, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 5. S. 83. 1921.

5,3 cm freiem Durchmesser und 0,01 cm Dicke ist zwischen den beiden Messingringen *A* und *B* eingeklemmt. Der innere

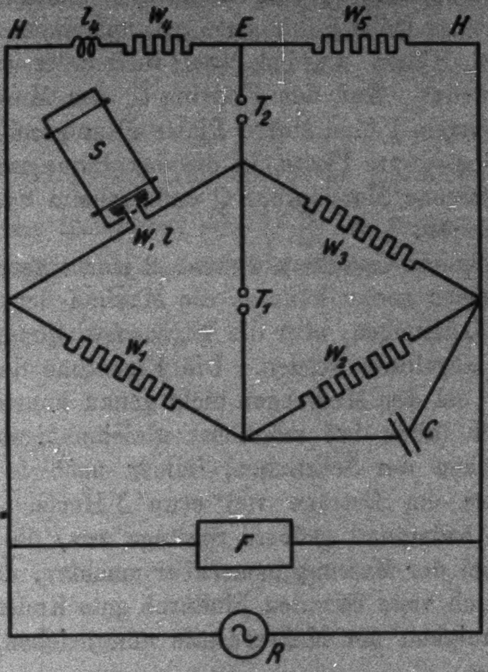

H
l₄
W₄
E
W₅
H
T₂
S
W, l
W₃
T₁
W₁
W₂
C
F
R

Fig. 3

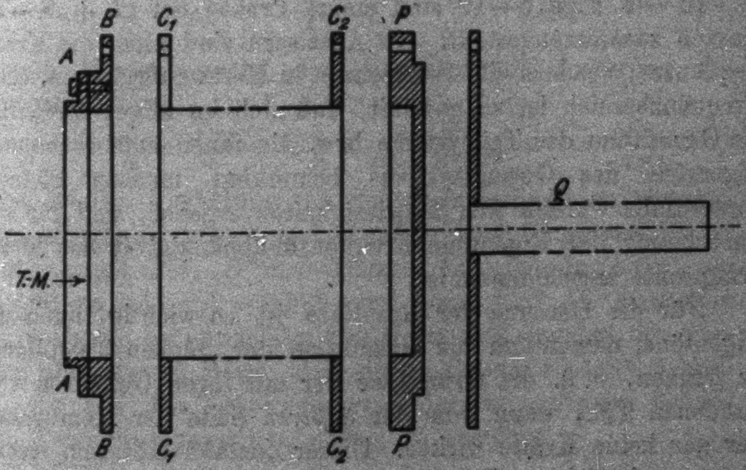

B
C₁
C₂
P
A
Q
T-M.
A
B
C₁
C₂
P

Fig. 4

Ring A ist auf das Telephongehäuse aufgeschraubt, der äußere B ist flanschartig erweitert und kann auf den Messingring C_1 aufgeschraubt werden, in den das Rohr Z endigt. Dieses bestand bei kleiner Höhe h (bis zu 5 cm) aus einem festen Stück, bei größeren Höhen wurden zwei ineinander verschiebbare Rohre verwendet. Auf den Endring C_2 des Messingzylinders wurde bei System I eine starre Platte P aufgeschraubt; beim System II eine starrre Platte, in die das dünne auf der andern Seite verschlossene Messingrohr Q endet; beim System III ein zweites Telephon.

Die Frequenz konnte auf etwa 2 Hertz genau gemessen werden. Ebenso genau konnten die Maxima der mechanisch-akustischen Leistungen, also die Eigenschwingungszahlen, aus den Kurven abgelesen werden. Die Eigentöne der Telephone blieben aber bei den Messungen nicht genau konstant, sondern änderten sich (auch bei möglichst gleichmäßigem, nicht zu festem Anziehen der Schrauben) immer noch in unsystematischer Weise um Beträge von etwa 5 Hertz. Gelegentlich kamen auch bedeutend größere Sprünge vor, die sich natürlich sofort bei der Messung bemerkbar machten, und gelegentlich zeigte sich viele Stunden hindurch gute Konstanz. Damit ist die Genauigkeit der Meßresultate umschrieben.

§ 3. Meßergebnisse

In den Figg. 5—10 sind einige Proben der $(\overline{L}_e + \overline{L}) - \omega$-Kurven zusammengestellt. Als Abszissen sind nicht die Kreisfrequenzen, sondern die Frequenzen in Hertz aufgetragen. Der Frequenzbereich ist so gewählt, daß sich im allgemeinen nur die Grundtöne der Teilsysteme bzw. die ihnen entsprechenden Eigentöne des Gesamtsystems bemerkbar machen können. Andernfalls würden sich Schwierigkeiten ergeben, weil für die Berechnung der Eigentöne Frequenzunabhängigkeit des Membranprofils angenommen ist.

Für die Deutung der Resultate ist es wichtig, auch die Eigentöne, namentlich die Grundtöne der „bloßen Telephone“ zu kennen, d. h. die Grundtöne der mit ihren Gehäusen verbundenen TM., wenn von der *äußeren* Seite der Membranen her gar keine Kräfte wirken. Dieser Zustand läßt sich streng nicht verwirklichen. Denn wenn man das Telephon im Vakuum beobachten wollte, so würde der im Gehäuse herrschende normale Luftdruck die Membran nach außen durchbiegen. Im freien, unbegrenzten Luftraume bewirkt die mitschwingende Luftmasse eine Vertiefung des Grundtones, die sich aber nach Hahnemann und Hecht[1]) berechnen läßt. Die mitschwingende Luftmasse ist

$$\Delta m = 0{,}4 \cdot R^3 \cdot \varrho, \tag{4}$$

wobei R der Radius der TM. und ϱ die Luftdichte ist. Da der Grundton des Telephons $\omega = \sqrt{\frac{c}{m}}$ ist, worin c die Elastizität und m die Schwingungsmasse der Membran bedeuten, ist

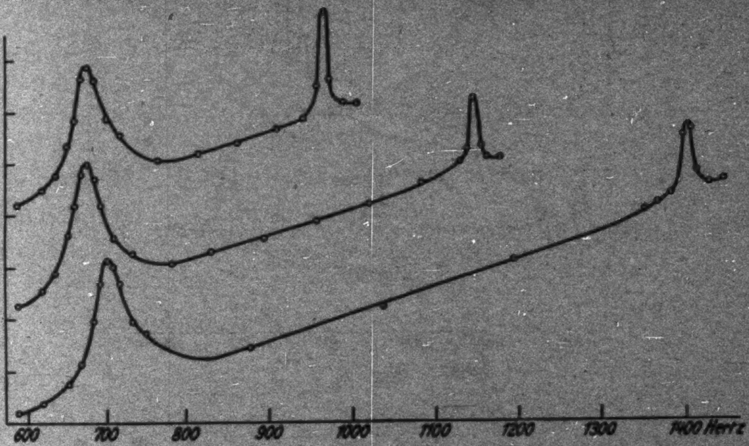


Fig. 5

die dem Massenzuwachs Δm entsprechende Änderung des Eigentones

$$\Delta \omega = -\frac{1}{2}\omega \cdot \frac{\Delta m}{m} = -\frac{1}{2}\omega \cdot \frac{0{,}4 \cdot R^3 \varrho}{0{,}2\,\pi\,R^2\,s\,D} = -\,\omega \cdot \frac{R\,\varrho}{\pi\,s\,D}. \tag{5}$$

Hierbei ist das Verhältnis von Schwingungsmasse zu Gesamtmasse mit Hahnemann und Hecht gleich $\frac{1}{5}$ gesetzt. s ist die Membrandichte, D ihre Dicke. In unserem Falle, wo $R = 2{,}65$ cm und $s\,D = 0{,}086$ gcm^{-2} war und der Grundton der Telephone bei ungefähr 700 Hertz lag, beträgt die Vertiefung also etwa 9 Hertz. Um diesen Betrag sind die Grundtöne, die aus den Leistungskurven der im Luftraum befindlichen Telephone gewonnen waren, zu erhöhen.

---

[1]) W. Hahnemann u. H. Hecht, Phys. Ztschr. 18. S. 261. 1917.

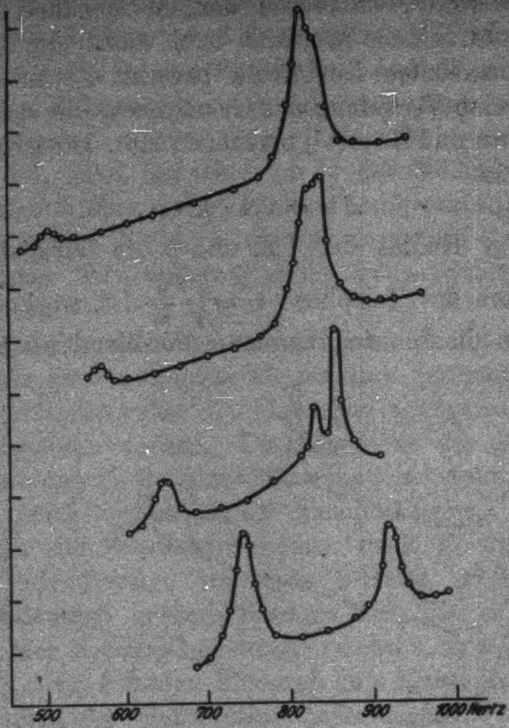


Fig. 6

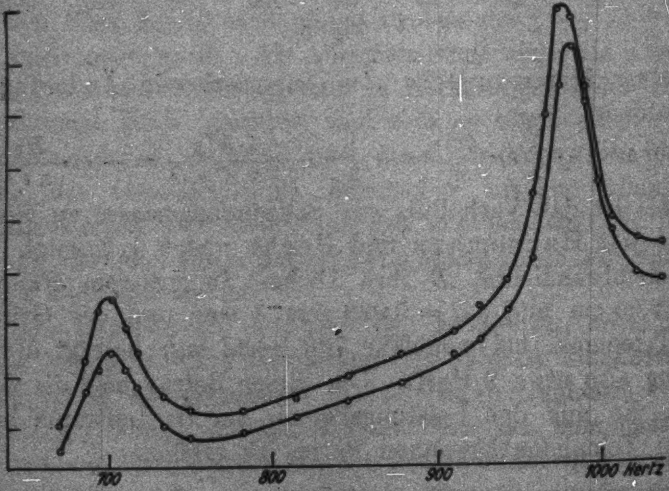


Fig. 7

Zur angenäherten Bestimmung der Obertöne wurde Korkstaub auf die TM. gestreut, und es wurde das Auftreten der Staubfiguren beobachtet. Der Oberton mit einer Durchmesserknotenlinie wurde überhaupt nicht festgestellt, was bei der Konstellation Telephonmagnet-Membran wohl nicht wunderbar ist. Derjenige mit zwei Durchmesserknotenlinien war ziemlich schwach und lag in der Gegend von 1250 Hertz. In den Leistungskurven wurde seine Einwirkung nicht beobachtet, was damit zusammenhängen dürfte, daß sich hier ein Maximum

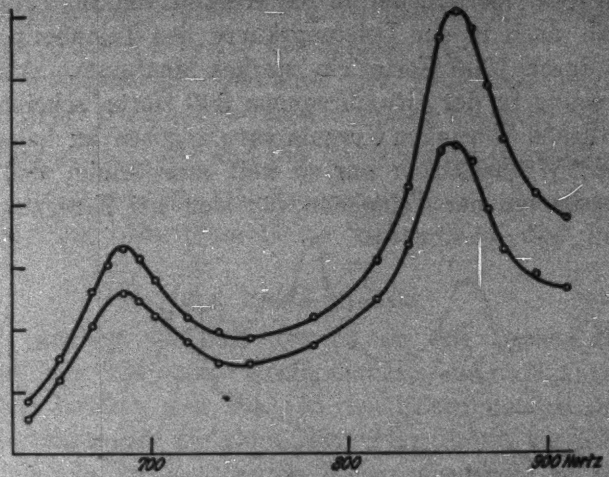


Fig. 8

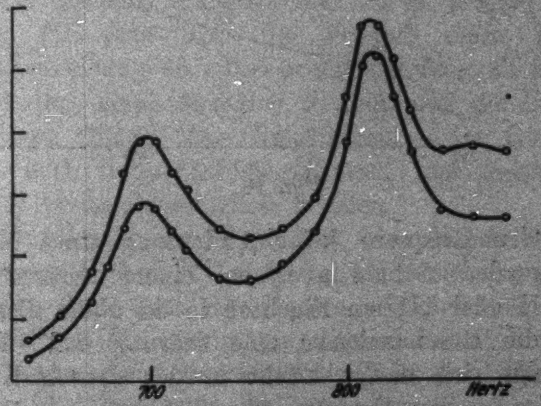


Fig. 9

nur dann bemerkbar macht, wenn die mechanisch-akustische Leistung eine gewisse Größe im Verhältnis zu der im Eisen verbrauchten Leistung erreicht. Sehr stark war dann der dritte Oberton mit einer Kreisknotenlinie, der erste zentralsymmetrische Oberton, der in der Gegend von 1600 Hertz lag. Er ergab auch in der Leistungskurve des Telephons bei Erregung durch 1600 Hertz ein starkes Maximum. Aber auch bei Erregung in der Grundfrequenz 800 Hertz scheint er zu gelegentlichen Störungen Veranlassung gegeben zu haben. Der erregende Wechselstrom war so weit sinusförmig, daß in den Leistungskurven der Telephone für sich bei Erregung in der genannten Grundfrequenz keine Andeutung eines Maximums gefunden wurde. Sobald aber bei einem unserer Gesamtsysteme I, II oder III ein Eigenton in der Nähe dieser Stelle lag, wies die Resonanzkurve eine Störung auf. Besonders deutlich zeigt sich dieser Effekt in der dritten Kurve der Fig. 6. Hier lag der Grundton der TM. bei etwa 705 Hertz; ferner ist zu beachten, daß bei der Koppelung auch der Oberton eine leichte Verschiebung erfährt.

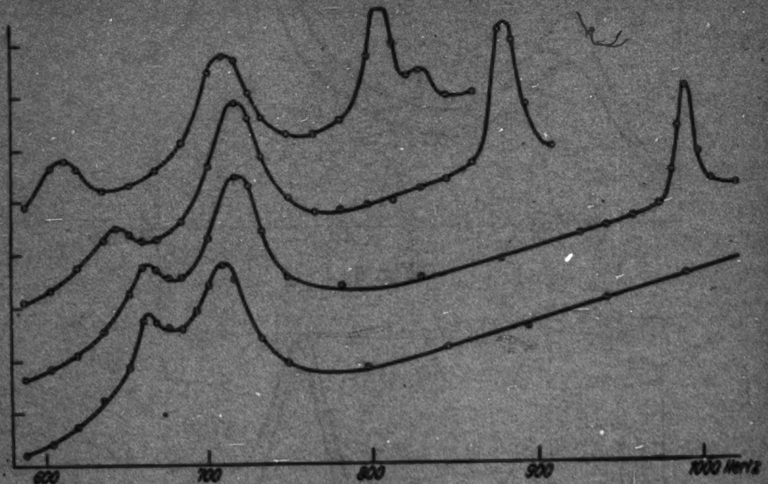


Fig. 10

Die Figg. 5 bzw. 6 stellen die Meßresultate nur für einige größere h-Werte an den Systemen I bzw. II dar. Die Figg. 7, 8 und 9 zeigen die Resonanzkurven des Systems III für die Höhen 1, 2 und 3 cm. Von den beiden Kurven einer Figur bezieht sich die eine auf Primärerregung des einen, die andere auf Primärerregung des zweiten Telephons. Die Zuleitung zu dem nicht primär erregten Telephon war immer geöffnet. Die doppelten Kurvenaufnahmen sind hauptsächlich zu Kontrollzwecken gemacht worden. Fig. 10 enthält die Meßresultate für einige größere h-Werte am System III.

Zur bequemeren Diskussion der Ergebnisse wollen wir noch für jedes System den Zusammenhang zwischen den Eigenschwingungszahlen $\frac{\omega_r}{2\pi}$ und den h-Werten in Kurvenform darstellen. Bevor wir die Diskussion beginnen, müssen wir aber noch kurz auf die theoretische Behandlung des Problems eingehen.

§ 4. Theoretisches[1])

Wir denken zunächst speziell an das System III. Es wird für jede TM. eine Kraftgleichung aufgestellt mit den elastischen Kräften und den von den Schwingungen der Luftsäule herrührenden Druckkräften. Das Profil der TM. wird von vornherein in bestimmter Form angesetzt, so daß die Druckkräfte durch die Mittelpunktselongationen der Membranen ausgedrückt werden können. Auf diese Weise nimmt die Gleichung für jede TM. die Gestalt einer Wienschen Koppelungsgleichung an. Das bringt allerdings im allgemeinen Falle höchstens einen formalen Nutzen, weil die Koeffizienten der einzelnen Glieder der Gleichungen — im Gegensatz zu Wien — noch frequenzabhängig sind, und damit eine anschauliche Deutung unmöglich machen.

Nur für sehr kleine h-Werte ($h < \lambda$) werden die Koeffizienten der für unser System III aufgestellten Gleichungen frequenzunabhängig. Dann läßt sich die Frequenzgleichung leicht nach ω_r auflösen und die Bestimmungsstücke für ω_r lassen sich in einfacher Weise ausdrücken durch die Eigentöne $\hat{n}_1/2\pi$ und $\hat{n}_2/2\pi$ der beiden TM. und — was noch interessanter ist — die Eigentöne von erster TM. + Luftsäule $\bar{n}_1/2\pi$ und von zweiter TM. + Luftsäule $\bar{n}_2/2\pi$. Es folgt hieraus in Analogie zu Wienschen Gleichungen und Betrachtungen, daß das System III für kleine h-Werte als gekoppelt aus den beiden Teilsystemen erste TM. + Luftpolster (nicht TM. für sich) und zweite TM. + Luftpolster anzusehen ist. Übrigens läßt sich dieses Resultat auch ohne jede Theorie aus unseren Meßergebnissen ablesen. Die — wiederum in Analogie zu Wienschen Rechnungen — sich ergebende Formel für die Eigenschwingungszahlen lautet:

---

[1]) Über alle Einzelheiten vgl. die nachstehende Arbeit von K. **Schuster.**

$$(6)\qquad \omega_r^2 = \frac{\bar{n}_1^2 + \bar{n}_2^2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\bar{n}_1^2 - \bar{n}_2^2}{2}\right)^2 + (\bar{n}_1^2 - \mathring{n}_1^2)(\bar{n}_2^2 - \mathring{n}_2^2)}\,.$$

Bevor wir auf den Fall auch größerer h-Werte und damit auf die eigentliche Kontinuumstheorie eingehen, wollen wir einige unserer Messungen für kleine h-Werte an Hand der Formel (6) prüfen. Die Werte $\mathring{n}_1$, $\mathring{n}_2$, $\bar{n}_1$ und $\bar{n}_2$ wurden aus dem Leistungsverbrauch gemessen, desgleichen die beiden Eigenschwingungszahlen ω_r des aus den beiden Telephonen mit den Grundtönen $\mathring{n}_1$ und $\mathring{n}_2$ kombinierten Systems III. Außerdem wurden die ω_r-Werte für System III nach Formel (6) berechnet. In der Tabelle sind die Werte für drei verschiedene Höhen zusammengestellt. Die Messungen für jede Einzelhöhe wurden zu ganz verschiedenen Zeiten und unter teilweise verschiedenen Bedingungen ausgeführt.

h in cm	$\frac{\mathring{n}_1}{2\pi}$	$\frac{\mathring{n}_2}{2\pi}$	$\frac{\bar{n}_1}{2\pi}$	$\frac{\bar{n}_2}{2\pi}$	$\frac{\omega_r}{2\pi}$ beob.	$\frac{\omega_r}{2\pi}$ ber.
1	688	720	848	868	700, 979	708, 985
2	688	696	781	771	684, 858	692, 850
3	686	700	756	764	696, 809	691, 825

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten ist für unsere Zwecke durchaus befriedigend.

Für größere h-Werte erhält man als Bestimmungsgleichungen für ω_r beim System I

$$(7)\qquad \omega_r^2 - n^2 = \frac{a_0^2}{\mu} \cdot \frac{\varrho\, a}{s\, D} \cdot \omega_r \cdot \operatorname{cotg} k\, h\,,$$

beim System II

$$(8)\qquad \operatorname{cotg} k\, h = -\frac{R_1^2 \cdot a}{R^2 \cdot h_c \cdot \omega_r} \cdot \frac{\omega_r^2 - n^2}{\omega_r^2 - \left(n^2 + \frac{k_1}{m_1}\right)} + \gamma \cdot \omega_r\,,$$

beim System III

$$(9)\qquad \omega_r^2 - n^2 = \frac{a_0^2}{\mu} \cdot \frac{\varrho\, a}{s\, D} \cdot \omega_r \cdot \left(\operatorname{cotg} k\, h \pm \frac{1}{\sin k h}\right).$$

Hierin bedeuten ω_r die Eigenfrequenzen der Gesamtsysteme,

n den Eigenton der bloßen TM., ϱ die Luftdichte, a die Schallgeschwindigkeit, k ist gleich $\frac{\omega_r}{a} = \frac{2\pi}{\lambda_r}$, ε und D sind die Dichte bzw. Dicke der TM., a_0 bedeutet das Durchbiegungsvolumen der TM. im Verhältnis zum Volumen des Zylinders, der den gleichen Durchmesser und die Mittelpunktsamplitude der TM. zur Höhe hat, μ den Massenfaktor, das ist das Verhältnis von Schwingungsmasse zu Gesamtmasse, R_2 den Radius des engen Rohres, R den der Kapsel, h_2 ihre Höhe, h_1 die von ihr gelieferte Zusatzelastizität, und γ ist eine Größe, die von der Art der Luftschwingungen in der Grenzebene von Kapsel und engem Rohr abhängt.

Wenn wir wie geschehen, das Profil der TM. von vornherein festlegen, so begehen wir einen gewissen Fehler und sind auf kleine Frequenzbereiche beschränkt. Man kann aber auch korrekter vorgehen. Es werden zunächst nur gewisse Annahmen über den Zusammenhang der Deformationen der TM. und der elastischen Kräfte gemacht, während eine Änderung des Profils mit der Frequenz und durch den Einfluß der Luftschwingungen noch nicht ausgeschlossen wird. Für die Luftsäule wird die Wellengleichung aufgestellt, und die Telephongleichungen werden durch die Bedingung, daß an den Oberflächen die Elongationen von TM. und Luft die gleichen sind, zu Randbedingungen der Wellengleichung. Die Berechnung der Koppelschwingungen wird mit diesem Ansatz zu einer Randwertaufgabe, deren Lösung nach der Ritzschen Methode möglich ist und die Vorgänge genau klärt. Beschränkung auf die erste Näherung in der Ritzschen Lösung bedeutet, daß das Profil noch als frequenzunabhängig und als unabhängig von dem Einfluß der Luftsäule angenommen wird. In der Tat ergibt die Durchrechnung für die Systeme I und III Frequenzformeln, die mit den Formeln (7) und (9) bis auf den Faktor $a_0{}^2/\mu$ übereinstimmen. Für diesen Faktor, dessen Betrag wir nach Hahnemann und Hecht zu $^5/_9$ angesetzt haben, tritt hier der Faktor $^1/_2$ ein.

§ 5. Diskussion der Ergebnisse

In den Kurven der Figg. 11—13 sind für die Systeme I, II und III die nach den Formeln (7, 8 und 9) berechneten

ω_r-Werte als Funktionen der Höhen der Luftsäulen zusammengestellt. Als Abszissen sind nicht die Kreisfrequenzen, sondern die Frequenzen (Hertz) aufgetragen. Die aus den Kurven der Figg. 5—9 und aus einigen nicht veröffentlichten Kurven entnommenen experimentellen Werte sind als Kreise eingezeichnet. Dabei ist für die Kurven des Systems II noch zu bemerken, daß infolge einer Unbestimmtheit von γ der untere Eigenton für $h = 12$ cm willkürlich auf die Kurve gelegt wird, wodurch die Werte bei $h = 10$ cm stärker streuen, als nach der Inkonstanz der Telephongrundtöne zu erwarten ist.

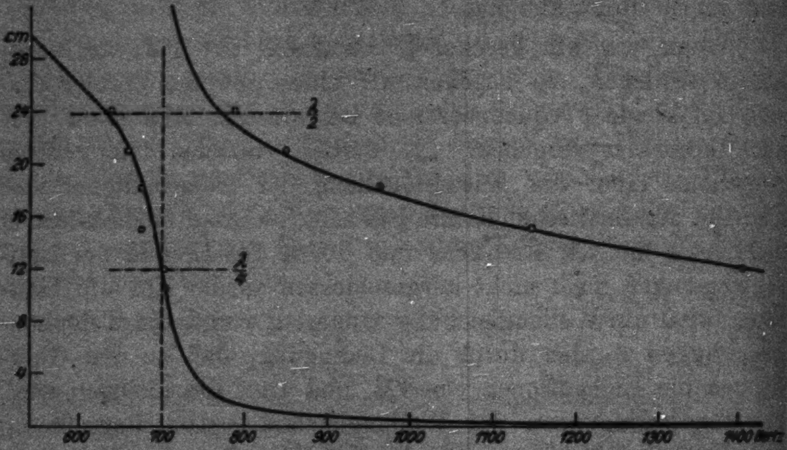


Fig. 11

Beim System I (Fig. 11) liegen die Eigentöne für kleine h-Werte sehr weit auseinander und sehr hoch. Der tiefere Eigenton ist der von TM. + Luftpolster, der höhere der des Luftpolsters für sich. Bei dem großen Abstande beider findet eine gegenseitige Beeinflussung kaum statt; und die anschaulichste Vorstellung ist die, daß das Ganze noch ein einheitliches Gebilde ist, bestehend aus einer TM., deren Elastizität durch die Elastizität des Luftpolsters vergrößert ist und das noch einen hohen Oberton besitzt, weil das Luftpolster auch für sich schwingen kann.

Für größere Werte von h nähert sich aber der tiefere Eigenton des Systems mehr und mehr dem der bloßen TM. ohne Luftpolster, der bei 700 liegt, und sinkt sogar noch unter ihn hinab; auch der höhere weicht von dem Eigenton der Luftsäule mehr und mehr ab. Jetzt müssen wir also von *zwei* gekoppelten Teilsystemen sprechen, der bloßen TM. für sich und der Luftsäule für sich, die durch Teile ihrer Elastizität miteinander gekoppelt sind. Betrachten wir speziell den Wert $h = \frac{\lambda}{2} = 24$ cm. Hier ist der Eigenton der Luftsäule gleich dem der TM., und durch die Koppelung wird dieser gemeinsame Eigenton des Teilsystems aufgespalten in zwei, die in bekannter Weise symmetrisch zu ihm liegen. Besonders interessant ist noch der Fall $h = \frac{\lambda}{4} = 12$ cm. Hier ist der Grundton der Luftsäule gleich 1400 Hertz, der der TM. ist 700 Hertz, und mit diesen beiden Eigentönen der Teilsysteme stimmen die des Gesamtsystems so gut wie vollständig überein. Die beiden Teilsysteme sind entkoppelt. Diese Tatsache wird verständlich, wenn man sich klarmacht, daß für den Ton 700 an dem der TM. zugewandten Ende der Luftsäule sich ein Schwingungsbauch ausbildet, so daß keine Druckkräfte auf die Membran ausgeübt werden. Für den Ton 1400 wird die gegenseitige Beeinflussung der Schwingungen von Luftsäule und Membran deshalb verschwindend klein werden, weil der Eigenton der Membran zu weit abliegt.

Beim System II (Fig. 12) greifen wir nur den Fall heraus, daß die Höhe h der engen Luftsäule $= 10$ cm ist. Hier ist das Gesamtsystem aufzufassen als gekoppelt aus folgenden *zwei* Teilsystemen: TM. + Luftpolster der Kapsel und enge Luftsäule mit einer Art Mündungskorrektion infolge des Luftpolsters. Das Luftpolster ist das beiden Teilsystemen gemeinsame Koppelungselement und bewirkt außerdem, daß das Ende der engen Luftsäule, das der TM. zugewandt ist, nicht als geschlossen, sondern als offen aufzufassen ist. Dann liegt der Eigenton dieser Luftsäule bei 10 cm Höhe etwa bei 800 Hertz und das ist auch der Eigenton von TM. + Luftpolster. Und die beiden Eigentöne des Gesamtsystems liegen wieder symmetrisch zu dem gemeinsamen Eigenton der eben definierten Teilsysteme; also ganz anders als beim System I, wo wir für $h = \frac{\lambda}{4}$ Entkoppelung hatten.

Beim System III (Fig. 13) haben wir für kleine Werte von *h*, wie im vorigen Paragraphen schon erwähnt wurde, *zwei* Teilsysteme anzunehmen: erste Membran + Luftpolster und zweite Membran + Luftpolster. Der gemeinsame Eigenton dieser Teilsysteme liegt z. B. für *h* = 1 cm bei etwa 850 Hertz;

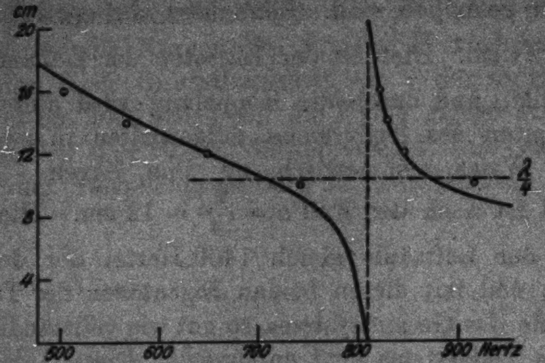


Fig. 12

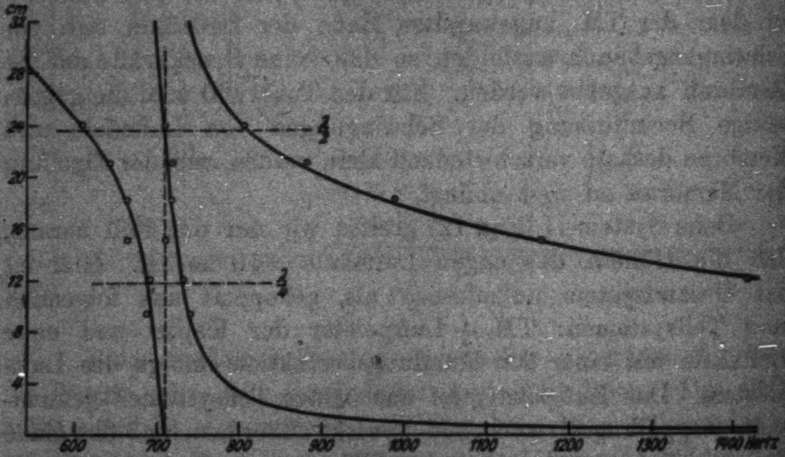


Fig. 13

er wird durch die Koppelung aufgespalten in die beiden symmetrisch dazu liegenden etwa 700 und etwa 1000 Hertz. Das Koppelungselement selbst, nämlich das Luftpolster, hat für sich genommen noch keinen Einfluß, denn sein Eigenton liegt weit draußen bei etwa 17000 Hertz.

Für größere Werte von *h* wird die Luftsäule aber wieder selbständig, und wir haben mit *drei* Teilsystemen zu operieren: erste Membran (nicht mehr erste Membran + Luftpolster, sondern erste Membran für sich), zweite Membran für sich und Luftsäule für sich. Für $h = \frac{\lambda}{2} = 24$ cm fällt der Eigenton der Luftsäule mit dem der TM., etwa 700 Hertz, zusammen. Das Gesamtsystem hat als Eigentöne diesen gemeinsamen Eigenton der drei Teilsysteme und zwei symmetrisch dazu liegende. Für $h = \frac{\lambda}{4} = 12$ cm ist die Koppelung äußerst lose. Die Berechnung der Amplitudenverteilung in der Luftsäule ergibt für den höheren der zwei letztgenannten Töne einen Zustand gemäß Fig. 14a und für den tieferen einen Zustand gemäß Fig. 14b. In beiden Fällen grenzen also an die TM. Schwingungszustände in der Luftsäule, die nur um $\lambda/8$ von dem Schwingungsbauch entfernt sind, so daß keine starke Beeinflussung zu erwarten ist.

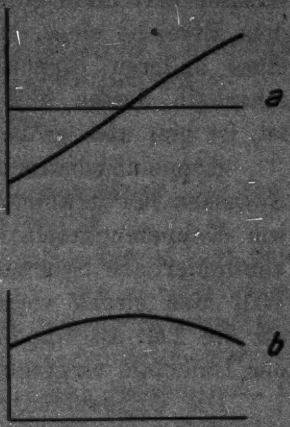


Fig. 14

§ 6. Zusammenfassung

Um ein klares Bild von den Koppelungsvorgängen zu bekommen, ist in erster Linie notwendig, das System bei der Betrachtung passend zu unterteilen. Dabei muß als Grundsatz gelten, daß von den einzelnen Elementen des Gesamtsystems nur diejenigen als selbständige Teilsysteme eingeführt werden, deren Eigenperioden nicht zu weit auseinanderliegen. Elemente mit weitabliegender Eigenperiode sind also nur als Teile von Teilsystemen zu betrachten. Für kleine h-Werte wird die Luftsäule einfach zu den TM. hinzugeschlagen, indem deren Elastizität um die Elastizität der Luftsäule vergrößert wird. Das Teilsystem Membran + Luftpolster kann dann auch noch als punktförmig betrachtet werden. Für größere Höhen ist das aber nicht mehr möglich, und der tiefere Grund ist natürlich der, daß die einzelnen Teilchen der Luftsäule jetzt ganz verschiedene Schwingungen ausführen und daß die Schwingungen ein und desselben Teilchens ganz andere werden, wenn sich die Frequenz irgendwie wesentlich ändert. Dann muß die Luftsäule als selbständiges und zwar nicht mehr punktförmiges, sondern kontinuierliches Teilsystem eingeführt werden. Bei der TM. wird die Schwingung irgendeines ihrer Massenteilchen erst dann eine ganz andere, wenn die Frequenz aus dem Bereiche eines der Telephoneigentöne bis in den Bereich eines anderen Eigentones schwankt. Der Frequenzbereich, innerhalb dessen eine punktförmige Betrachtung ausreichend ist, ist hier also größer als bei den Lufträumen.

Koppelungsbetrachtungen, wie wir sie von punktförmigen Systemen her gewohnt sind und die dort eingeführten Begriffe wie Koppelungskoeffizient und Koppelungsgrad verlieren für kontinuierliche Systeme ihre Bedeutung, ja direkt ihren Sinn. Will man streng vorgehen, so müssen jetzt die Gleichungen für die TM. als Randbedingungen für die Bewegungsgleichung der Luftsäule eingeführt werden.

Die Untersuchung unserer Systeme ergab ein klares Bild von der Lage der Eigentöne, sowie von dem gesamten Mechanismus. Jedes beliebige, aus Membranen und Lufträumen zusammengesetzte System läßt sich im wesentlichen auf unsere einfachen Modelle oder eine Kombination solcher Modelle zurückführen.

Die weitere Untersuchung von Schwingungsystemen, die aus zwei oder mehreren Teilsystemen zusammengesetzt sind, und zwar die Untersuchung unter Abkehr von der rein punktförmigen Betrachtungsweise scheint lehrreich und lohnend zu sein.

Für die Bereitstellung der in der vorstehenden Arbeit benutzten experimentellen Hilfsmittel haben wir der Helmholtz-Gesellschaft und dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu danken. Ebenso sind wir der Siemens & Halske A.-G. für Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen 9. September 1927)

4. *Zur Theorie der Koppelschwingungen zwischen Telephonmembranen und Lufträumen;*[1]

von K. Schuster

---

§ 1. Die Schwingungsgleichung der Telephonplatten und die Wellengleichung der Lufträume

Im folgenden soll die strenge Theorie der in der vorstehenden Arbeit von E. Waetzmann und K. Schuster „Koppelschwingungen kontinuierlicher Teilsysteme" untersuchten, aus Telephonmembranen und Luftsäulen kombinierten Systeme gegeben werden. Von den dort behandelten Systemen I, II und III betrachten wir zunächst das System III, auf das I durch eine leichte Spezialisierung zurückgeführt werden kann.

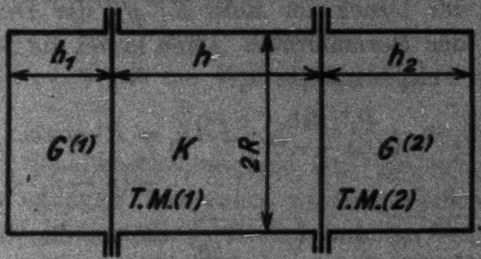


Fig. 1

Das System III hat die in Fig. 1 skizzierte Gestalt. Das zylindrische Rohr K (Höhe h, Radius R) ist durch die beiden Telephonmembranen TM. (1) und TM. (2) begrenzt, die ihrerseits durch die zylindrischen Gehäuse $G^{(1)}$ (Höhe h_1) und $G^{(2)}$ (Höhe h_2) vom Außenraum abgeschlossen sind. Die Wände des Rohres und der Gehäuse sollen als vollkommen starr betrachtet werden. Die eine TM., etwa (1), möge unter der Einwirkung einer rein sinusförmigen Kraft stehen. Durch diese äußere Kraft wird das ganze System der beiden TM. und der drei Lufträume zu erzwungenen Schwingungen erregt. Der Schwingungsvorgang bleibt infolge der Starrheit der Wände auf den von ihnen eingeschlossenen Raum beschränkt. Der Ansatz soll unter der Annahme der Zentralsymmetrie und ohne Berücksichtigung der Dämpfung gemacht, die TM. sollen als Platten aufgefaßt werden.

---

[1] Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der D. Phys. Ges. am 12. Juni 1927 in Breslau.

Wir wollen von den Bewegungsgleichungen der beiden TM. ausgehen, wobei wir die von den Lufträumen herrührenden Druckkräfte als äußere Kräfte betrachten. Nachher sollen die Vorgänge in den drei Lufträumen untersucht werden. Es wird sich zeigen, daß die Schwingungsgleichungen der TM. als besondere Randbedingungen für die der Wellengleichung unterworfenen Vorgänge in den Lufträumen aufzufassen sind.

Es sei y_1 die Elongation eines beliebigen Punktes der TM. (1), r sein Abstand vom Mittelpunkt der TM., s_1 die Dichte, D_1 die Dicke, E_1 der Elastizitätsmodul, σ_1 der Querkontraktionskoeffizient der TM. (1); $P = P(r)$ gebe die Verteilung der erzwingenden Kraft über die TM. an, ω sei die aufgeprägte Frequenz, p der Druck im Rohr K, $p^{(1)}$ der Druck im Gehäuse $G^{(1)}$, p_0 der Normaldruck. Dann lautet die Schwingungsgleichung der Telephonplatte (1):

$$(1)\quad \left\{ \begin{aligned} s_1 D_1 \cdot \ddot{y}_1 + \frac{D_1^3 \cdot E_1}{12 \cdot (1 - \sigma_1^2)} \cdot \varDelta \varDelta y_1 = P \cdot \cos \omega t \\ - \overline{(p - p_0)} + \overline{(p^{(1)} - p_0)}\,. \end{aligned} \right.$$

Dabei sind $\overline{(p - p_0)}$ und $\overline{(p^{(1)} - p_0)}$ die an den beiden Oberflächen der TM. (1) herrschenden Überdrucke, deren Verteilung und Größe noch unbekannt ist. Da die TM. am Rande fest eingeklemmt ist, muß für $r = R$ die Deformation und ihre Ableitung nach r verschwinden. Wir erhalten also die Randbedingungen:

$$(2)\qquad r = R: \qquad y_1 = 0; \qquad \frac{\partial y_1}{\partial r} = 0\,.$$

Ganz entsprechend gilt für y_2, die Elongation eines Punktes der TM. (2), die Differentialgleichung:

$$(3)\qquad s_2 D_2 \ddot{y}_2 + \frac{D_2^3 \cdot E_2}{12 \cdot (1 - \sigma_2^2)} \cdot \varDelta \varDelta y_2 = \overline{\overline{(p - p_0)}} - \overline{\overline{(p^{(2)} - p_0)}}\,,$$

wobei s_2, D_2, E_2, σ_2 Dichte, Dicke, Elastizitätsmodul und Querkontraktionskoeffizient der TM. (2) und die doppelt überstrichenen

Ausdrücke die Überdrucke an ihren beiden Oberflächen bedeuten. Die Randbedingungen lauten analog zu Gleichung (2):

$$r = R: \quad y_2 = 0; \quad \frac{\partial y_2}{\partial r} = 0. \tag{4}$$

Um die Beziehung zwischen den in den Schwingungsgleichungen (1) und (3) vorkommenden Funktionen, den Elongationen der Platten und den Drucken, zu bestimmen, müssen die Schwingungen in den Lufträumen untersucht werden.

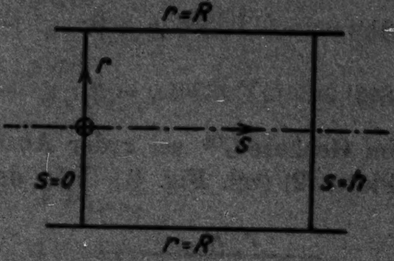


Fig. 2

Im mittleren Luftraum K sei s der Abstand eines beliebigen Luftteilchens von der Platte (1), r sein Abstand von der Rohrachse (vgl. Fig. 2). Die Verschiebung $\mathfrak{q}$ eines Luftteilchens kann aus einem Potential Φ abgeleitet werden:

$$\mathfrak{q} = -\operatorname{grad} \Phi. \tag{5}$$

Für $\Phi = \Phi(r, s, t)$ gilt die Wellengleichung

$$\ddot{\Phi} = a^2 \cdot \Delta \Phi, \tag{6}$$

wobei a die Schallgeschwindigkeit ist. Es müssen zunächst die Randbedingungen formuliert werden: Senkrecht zu einer starren Wand können die Luftteilchen keine Verschiebung erleiden; daher müssen am Zylindermantel die Radialschwingungen verschwinden:

$$r = R: \quad -\frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0. \tag{7a}$$

An den beiden Platten müssen die Längsschwingungen der Luftteilchen mit den Schwingungen der Plattenpunkte übereinstimmen:

$$s = 0: \quad -\frac{\partial \Phi}{\partial s} = y_1, \tag{7b}$$

$$s = h: \quad -\frac{\partial \Phi}{\partial s} = y_2. \tag{7c}$$

Diese Randbedingungen stellen die Verbindung zwischen den Schwingungen der Platten und der Lufträume her und können so als Ansatz der Koppelung betrachtet werden.

Ganz entsprechend sind die Verhältnisse in den Gehäusen. Im Luftraum $G^{(1)}$ sei u der Abstand eines Luftteilchens von der starren Grundfläche des Gehäuses (vgl. Fig. 3). Dann existiert ein Verschiebungspotential $\Phi^{(1)} = \Phi^{(1)}(r, u, t)$, das die Wellengleichung befolgt und den Randbedingungen genügt:

$$r = R: \quad -\frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial r} = 0, \tag{8a}$$

$$u = 0: \quad -\frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial u} = 0, \tag{8b}$$

$$u = h_1: \quad -\frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial u} = y_1. \tag{8c}$$

Im Gehäuse $G^{(2)}$ sei z der Abstand eines Teilchens von der Platte (2) (vgl. Fig. 4). Für das der Wellengleichung unterworfene Verschiebungspotential $\Phi^{(2)} = \Phi^{(2)}(r, z, t)$ gelten die Randbedingungen:

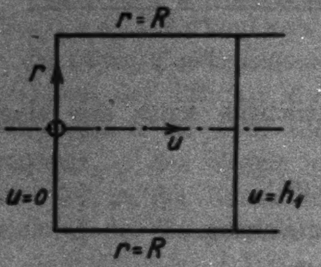


Fig. 3

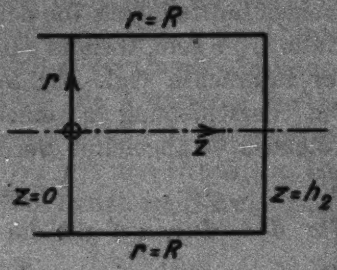


Fig. 4

$$r = R: \quad -\frac{\partial \Phi^{(2)}}{\partial r} = 0, \tag{9a}$$

$$z = 0: \quad -\frac{\partial \Phi^{(2)}}{\partial z} = y_2, \tag{9b}$$

$$z = h_2: \quad -\frac{\partial \Phi^{(2)}}{\partial z} = 0. \tag{9c}$$

Durch die Potentiale Φ sind die Schwingungsvorgänge in den Lufträumen vollkommen bestimmt. An jeder Stelle ist die Verschiebung

$$\mathfrak{q} = -\operatorname{grad} \Phi \tag{10}$$

und die Druckschwankung

$$p - p_0 = \varkappa p_0 \cdot \Delta \Phi = a^2 \varrho \cdot \Delta \Phi, \tag{11}$$

wo $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Luft und ϱ die Dichte der Luft beim Normaldruck p_0 ist.

§ 2. Die Formulierung des Randwertproblems

Die in den Schwingungsgleichungen (1) und (3) der Platten vorkommenden unbekannten Funktionen y_1, y_2, $\overline{(p-p_0)}$, $\overline{\overline{(p-p_0)}}$, $\overline{(p^{(1)}-p_0)}$ und $\overline{\overline{(p^{(2)}-p_0)}}$ sind jetzt alle auf die Verschiebungspotentiale zurückgeführt. Es ist

$$y_1 = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)_{z=0} = -\left(\frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial u}\right)_{u=h_1} \quad \text{nach (7b) und (8c),} \tag{12a}$$

$$y_2 = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)_{z=h} = -\left(\frac{\partial \Phi^{(2)}}{\partial z}\right)_{z=0} \quad \text{nach (7c) und (9b).} \tag{12b}$$

Aus Gleichung (11) folgt:

$$\overline{(p-p_0)} = \varkappa p_0 (\Delta \Phi)_{z=0}, \tag{12c}$$

$$\overline{\overline{(p-p_0)}} = \varkappa p_0 (\Delta \Phi)_{z=h}, \tag{12d}$$

$$\overline{(p^{(1)}-p_0)} = \varkappa p_0 (\Delta \Phi^{(1)})_{u=h_1}, \tag{12e}$$

$$\overline{\overline{(p^{(2)}-p_0)}} = \varkappa p_0 (\Delta \Phi^{(2)})_{z=0}. \tag{12f}$$

Setzen wir die Ausdrücke in die Plattengleichungen (1) und (3) ein, so erhalten wir:

$$\left\{\begin{aligned} &-\varepsilon_1 D_1 \cdot \left(\frac{\partial \ddot{\Phi}}{\partial z}\right)_{z=0} - c_1 \cdot \left(\Delta_r \Delta_r \frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)_{z=0} = P \cdot \cos \omega t \\ &\qquad\qquad - \varkappa p_0 (\Delta \Phi)_{z=0} + \varkappa p_0 (\Delta \Phi^{(1)})_{u=h_1}, \\ &-\varepsilon_2 D_2 \cdot \left(\frac{\partial \ddot{\Phi}}{\partial z}\right)_{z=h} - c_2 \cdot \left(\Delta_r \Delta_r \frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)_{z=h} = \varkappa p_0 (\Delta \Phi)_{z=h} \\ &\qquad\qquad - \varkappa p_0 (\Delta \Phi^{(2)})_{z=0}. \end{aligned}\right. \tag{13}$$

Dabei ist

$$c_\nu = \frac{D_\nu^3 \cdot E_\nu}{12 \cdot (1-\sigma_\nu^2)}, \quad \nu = 1, 2$$

und Δ_r das Symbol des Laplaceschen Operators für die Koordinate r:

$$\Delta_r = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}.$$

Die Plattengleichungen haben also die Gestalt besonderer Randbedingungen für die Verschiebungspotentiale angenommen. Wir können jetzt das ganze Problem folgendermaßen zusammenfassen: Es sind die Funktionen Φ, $\Phi^{(1)}$ und $\Phi^{(2)}$ zu bestimmen. Sie sollen der Wellengleichung genügen:

$$(14)\qquad \left\{\begin{aligned} \ddot{\Phi} &= a^2 \Delta \Phi, \\ \ddot{\Phi}^{(1)} &= a^2 \Delta \Phi^{(1)}, \\ \ddot{\Phi}^{(2)} &= a^2 \Delta \Phi^{(2)} \end{aligned}\right.$$

und die Randbestimmungen erfüllen:

(15a) $s = 0,\ u = h_1$: $\dfrac{\partial \Phi}{\partial s} = \dfrac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial u}$ nach (12a), und

$$(15\text{b})\ \left\{\begin{aligned} -\varepsilon_1 D_1 \cdot \frac{\partial \ddot{\Phi}}{\partial s} - c_1 \Delta_r \Delta_r \frac{\partial \Phi}{\partial s} &= P \cdot \cos \omega t - \varkappa p_0 \Delta \Phi \\ &\quad + \varkappa p_0 \Delta \Phi^{(1)} \quad \text{nach (13)}, \end{aligned}\right.$$

(15c) $s = h,\ z = 0$: $\dfrac{\partial \Phi}{\partial s} = \dfrac{\partial \Phi^{(2)}}{\partial z}$ nach (12b), und

$$(15\text{d})\ \left\{\begin{aligned} -\varepsilon_2 D_2 \cdot \frac{\partial \ddot{\Phi}}{\partial s} - c_2 \Delta_r \Delta_r \frac{\partial \Phi}{\partial s} &= \varkappa p_0 \Delta \Phi - \varkappa p_0 \Delta \Phi^{(2)} \\ &\quad \text{nach (13)}, \end{aligned}\right.$$

(15e) $r = R$: $\dfrac{\partial \Phi}{\partial r} = \dfrac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial r} = \dfrac{\partial \Phi^{(2)}}{\partial r} = 0$ nach (7a), (8a), (9a),

(15f) $u = 0$: $\dfrac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial u} = 0$ nach (8b),

(15g) $z = h_2$: $\dfrac{\partial \Phi^{(2)}}{\partial z} = 0$ nach (9c),

(15h) $s = 0,\ r = R$: $\dfrac{\partial \Phi}{\partial s} = 0$ nach (2),

(15i) $s = h,\ r = R$: $\dfrac{\partial \Phi}{\partial s} = 0$ nach (4).

Da die Dämpfung vernachlässigt ist, finden die Schwingungen einer bestimmten Frequenz in allen Teilen des Systems in gleicher Phase statt; wenn es sich dabei um erzwungene Schwingungen handelt, haben sie die gleiche Phase wie die äußere Kraft. Wir werden daher setzten:

$$(16)\qquad \left\{\begin{aligned} \Phi &= \psi(r, s) \cdot \cos \omega t, \\ \Phi^{(1)} &= \psi^{(1)}(r, u) \cdot \cos \omega t, \\ \Phi^{(2)} &= \psi^{(2)}(r, z) \cdot \cos \omega t. \end{aligned}\right.$$

Es sollen zunächst die freien $(P(r) \equiv 0)$ und dann erst die erzwungenen Schwingungen behandelt werden. Im ersten Fall ist die Frequenz ω eine noch zu bestimmende Größe, nämlich ein Eigenton des Systems; im zweiten Fall ist ω die gegebene aufgeprägte Frequenz.

Für die Raumfunktionen ψ, $\psi^{(1)}$, $\psi^{(2)}$ gelten dann die gleichen Beziehungen wie für Φ, $\Phi^{(1)}$, $\Phi^{(2)}$, wenn man für $\ddot{\Phi}$ überall $(-\omega^2 \psi)$ einsetzt, da sich der zeitliche Faktor $\cos \omega t$ aus allen Gleichungen heraushebt.

§ 3. Die Methode von Ritz

Wegen der Kompliziertheit der Randbedingungen erscheint es von vornherein aussichtslos, die Eigenfunktionen des Problems in exakter Form zu finden. Es soll daher die von Ritz[1]) angegebene Näherungsmethode zur Integration benutzt werden. Wir setzen für die gesuchten Funktionen ψ, $\psi^{(1)}$, $\psi^{(2)}$ Polynome von besonderen Funktionen an:

$$(17)\qquad \left\{\begin{aligned} \psi &= \sum_{\nu}^{0,n} (a_\nu v_\nu + b_\nu w_\nu), \\ \psi^{(1)} &= \sum_{\nu}^{0,n} a_\nu w_\nu^{(1)}, \\ \psi^{(2)} &= \sum_{\nu}^{0,n} b_\nu v_\nu^{(2)}. \end{aligned}\right.$$

Die Funktionen $v_\nu(r, s)$, $w_\nu(r, s)$, $w_\nu^{(1)}(r, u)$, $v_\nu^{(2)}(r, z)$ wollen wir so wählen, daß die Funktionen Φ, $\Phi^{(1)}$, $\Phi^{(2)}$ die Wellengleichung und möglichst viele Randbedingungen streng erfüllen. Die Koeffizienten a_ν, b_ν werden wir dann so zu bestimmen suchen, daß die noch übrig bleibenden Randbedingungen „möglichst gut“ erfüllt werden. Wir setzen:

$$(18)\qquad \left\{\begin{aligned} v_\nu &= -\frac{\cos \alpha_\nu (s-h)}{\alpha_\nu \cdot \sin \alpha_\nu h} \cdot J_0(\beta_\nu r), \\ w_\nu &= +\frac{\cos \alpha_\nu s}{\alpha_\nu \cdot \sin \alpha_\nu h} \cdot J_0(\beta_\nu r), \\ w_\nu^{(1)} &= +\frac{\cos \alpha_\nu u}{\alpha_\nu \cdot \sin \alpha_\nu h_1} \cdot J_0(\beta_\nu r), \\ v_\nu^{(2)} &= -\frac{\cos \alpha_\nu (z-h_2)}{\alpha_\nu \cdot \sin \alpha_\nu h_2} \cdot J_0(\beta_\nu r). \end{aligned}\right.$$

Dabei seien die β_ν $(\nu = 0, 1, \ldots n)$ die $n+1$ ersten Wurzeln der Gleichung

$$(19)\qquad J_1(\beta_\nu R) = 0,$$

so daß im besonderen $\beta_0 = 0$ ist. Weiterhin sei

$$(20)\qquad k = \frac{\omega}{a} \quad \text{und} \quad \alpha_\nu^2 = k^2 - \beta_\nu^2,$$

---

[1]) W. Ritz, Ann. d. Phys. 28. S. 737. 1909.

so daß $\alpha_0 = k$ ist. Ferner wollen wir für die a_ν und die b_ν die Beziehungen vorschreiben:

$$(21)\quad \left\{\begin{aligned} &\sum_{\nu}^{0,n} a_\nu \cdot J_0(\beta_\nu R) = 0, \\ &\sum_{\nu}^{0,n} b_\nu \cdot J_0(\beta_\nu R) = 0. \end{aligned}\right.$$

Auf diesen Ansatz (17) bis (21) kommt man, indem man die Elementarlösungen der Wellengleichung in Zylinderkoordinaten aufsucht und dabei die an den starren Wänden geltenden Randbedingungen berücksichtigt. Die Gleichungen (21) stellen die Bedingung dafür dar, daß die Ränder der Telephonplatten in Ruhe bleiben. Bei der angegebenen Wahl der Funktionen ψ, $\psi^{(1)}$, $\psi^{(2)}$ erfüllen die Φ, $\Phi^{(1)}$, $\Phi^{(2)}$ die Wellengleichung (14) und die Randbedingungen (15) außer den beiden (15b) und (15d), die den Schwingungsgleichungen der Platten entsprechen.

Es handelt sich jetzt noch darum, das System der a_ν, b_ν so zu bestimmen, daß diese beiden Randbedingungen „möglichst gut" erfüllt werden. Das geschieht nach Ritz, indem wir mit unserem Näherungsansatz in ein Variationsprinzip eingehen. Wir wollen aus den Plattengleichungen ($P \equiv 0$):

$$(22)\quad \left\{\begin{aligned} &\varepsilon_1 D_1 \cdot \ddot{y}_1 + c_1 \Delta\Delta y_1 = -(\overline{p-p_0}) + (\overline{p^{(1)}-p_0}) \\ &\varepsilon_2 D_2 \cdot \ddot{y}_2 + c_2 \Delta\Delta y_2 = +(\overline{\overline{p-p_0}}) - (\overline{\overline{p^{(2)}-p_0}}) \end{aligned}\right. \left|\begin{aligned} &(r\,dr\,d\theta)\cdot\delta y_1 \\ &(r\,dr\,d\theta)\cdot\delta y_2 \end{aligned}\right.$$

die allein durch unseren Ansatz nicht befriedigt werden, das d'Alembertsche Prinzip herstellen, indem wir mit den Flächenelementen $(r\,dr\,d\theta)$ der Platten und mit virtuellen Verschiebungen δy_1 und δy_2, die beliebige Funktionen von r sind, erweitern, über die Platten integrieren und die beiden Gleichungen addieren:

$$(23)\quad \left\{\begin{aligned} &\varepsilon_1 D_1 \cdot \int_0^R \ddot{y}_1 \cdot \delta y_1\, r\,dr + c_1 \int_0^R \Delta\Delta y_1 \cdot \delta y_1\, r\,dr \\ &+ \int_0^R (\overline{p-p_0}) \cdot \delta y_1\, r\,dr - \int_0^R (\overline{p^{(1)}-p_0}) \cdot \delta y_1\, r\,dr \\ &+ \varepsilon_2 D_2 \cdot \int_0^R \ddot{y}_2 \cdot \delta y_2\, r\,dr + c_2 \int_0^R \Delta\Delta y_2 \cdot \delta y_2\, r\,dr \\ &- \int_0^R (\overline{\overline{p-p_0}}) \cdot \delta y_2\, r\,dr + \int_0^R (\overline{\overline{p^{(2)}-p_0}}) \cdot \delta y_2\, r\,dr = 0. \end{aligned}\right.$$

Setzen wir jetzt für die Funktionen $y_1, y_2, \overline{(p-p_0)}$ usw. die aus dem Polynomansatz für $\psi, \psi^{(1)}, \psi^{(2)}$ sich ergebenden Ausdrücke ein, so stellt die Gleichung das d'Alembertsche Prinzip nicht nur für die Plattenschwingungen, sondern für den Vorgang im gesamten Schwingungssytem dar, weil die Wellengleichung und die übrigen Randbedigungen durch den Näherungsansatz streng erfüllt werden. Zu variieren ist jetzt nach den Koeffizienten a_ν, b_ν, über die allein ja noch nicht verfügt ist. Das vorher noch unbestimmte „möglichst gut" ist jetzt dadurch genau definiert, daß der Vorgang nach dem d'Alembertschen Prinzip verläuft, wobei allerdings die Willkür der virtuellen Verschiebung durch den Näherungsansatz eingeschränkt ist.

Aus den Gleichungen (12) und (16) bis (18) ergibt sich:

$$(24)\quad \left\{\begin{aligned} y_1 &= -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_{s=0} = -\cos\omega t\cdot\left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)_{s=0} \\ &= -\cos\omega t\cdot\sum_{\nu}^{0,n} a_\nu\left(\frac{\partial v_\nu}{\partial s}\right)_{s=0} \\ &= \cos\omega t\cdot\sum_{\nu}^{0,n} a_\nu J_0(\beta_\nu r) \\ \delta y_1 &= \cos\omega t\cdot\sum_{\nu}^{0,n} J_0(\beta_\nu r)\cdot\delta a_\nu . \end{aligned}\right.$$

Auf gleiche Weise können wir alle in (23) vorkommenden Funktionen darstellen. Setzen wir die gefundenen Werte in (23) ein, so nimmt diese Gleichung nach Vertauschung der Summationen mit der Integration und unter Berücksichtigung der Orthogonalitätsbeziehung

$$\int_0^R r\,dr\,J_0(\beta_\nu r)\,J_0(\beta_\varrho r) = 0 \qquad \text{für} \qquad \nu \neq \varrho$$

und

$$\int_0^R r\,dr\,J_0^2(\beta_\nu r) = \frac{R^2}{2}\,J_0^2(\beta_\nu R)$$

folgende Gestalt an:

$$(25)\quad \left\{\begin{aligned} &\sum_{\nu}^{0,n} \delta a_\nu \cdot J_0^2(\beta_\nu R) \cdot \Big\{ a_\nu \cdot \Big[-\varepsilon_1 D_1 \omega^2 + c_1 \beta_\nu^4 + \varrho\, \omega^2 \\ &\qquad \cdot \Big(\frac{\operatorname{cotg} \alpha_\nu h}{\alpha_\nu} + \frac{\operatorname{cotg} \alpha_\nu h_1}{\alpha_\nu} \Big) \Big] - b_\nu \cdot \varrho\, \omega^2 \cdot \frac{1}{\alpha_\nu \sin \alpha_\nu h} \Big\} \\ &+ \sum_{\nu}^{0,n} \delta b_\nu \cdot J_0^2(\beta_\nu R) \cdot \Big\{ b_\nu \cdot \Big[-\varepsilon_2 D_2 \omega^2 + c_2 \beta_\nu^4 + \varrho\, \omega^2 \\ &\qquad \cdot \Big(\frac{\operatorname{cotg} \alpha_\nu h}{\alpha_\nu} + \frac{\operatorname{cotg} \alpha_\nu h_2}{\alpha_\nu} \Big) \Big] - a_\nu \cdot \varrho\, \omega^2 \cdot \frac{1}{\alpha_\nu \sin \alpha_\nu h} \Big\} = 0\,. \end{aligned}\right.$$

Diese Gleichung wollen wir abkürzend schreiben:

$$(26)\quad \sum_{\nu}^{0,n} J_0(\beta_\nu R) \cdot A_\nu \cdot \delta a_\nu + \sum_{\nu}^{0,n} J_0(\beta_\nu R) \cdot B_\nu \cdot \delta b_\nu = 0\,.$$

Da nun die Variationen δa_ν, δb_ν eine virtuelle Verschiebung darstellen sollen, müssen sie mit den Randbedingungen in Einklang stehen. Die den Randbedingungen (15h) und (15i) entsprechenden Relationen (21) müssen also auch bei der Variation erhalten bleiben. Es muß also sein:

$$(27)\quad \left\{\begin{aligned} &\sum_{\nu}^{0,n} J_0(\beta_\nu R) \cdot \delta a_\nu = 0 \\ &\sum_{\nu}^{0,n} J_0(\beta_\nu R) \cdot \delta b_\nu = 0 \end{aligned}\right. \quad \left|\begin{aligned} &\lambda \\ &\mu \end{aligned}\right.$$

Die Gleichungen (26), (27) stellen eine Extremumsaufgabe mit Nebenbedingungen dar. Nach dem Lagrangeschen Multiplikatorenverfahren ergibt sich dann:

$$(28)\quad \left\{\begin{aligned} &A_\nu + \lambda = 0 \\ &B_\nu + \mu = 0 \end{aligned}\right. \qquad \nu = 0, 1, \ldots n\,.$$

Wir setzen jetzt zur Abkürzung:

$$(29)\quad \left\{\begin{aligned} &A_\nu = J_0(\beta_\nu R) \cdot (a_\nu) \cdot a_\nu + J_0(\beta_\nu R) \cdot (k_\nu) \cdot b_\nu\,, \\ &B_\nu = J_0(\beta_\nu R) \cdot (k_\nu) \cdot a_\nu + J_0(\beta_\nu R) \cdot (b_\nu) \cdot b_\nu\,. \end{aligned}\right.$$

Es ist also nach (25) und (26):

$$(30)\quad \left\{\begin{aligned} &(a_\nu) = -\varepsilon_1 D_1 \omega^2 + c_1 \beta_\nu^4 + \varrho\, \omega^2 \cdot \Big(\frac{\operatorname{cotg} \alpha_\nu h}{\alpha_\nu} + \frac{\operatorname{cotg} \alpha_\nu h_1}{\alpha_\nu} \Big)\,, \\ &(b_\nu) = -\varepsilon_2 D_2 \omega^2 + c_2 \beta_\nu^4 + \varrho\, \omega^2 \cdot \Big(\frac{\operatorname{cotg} \alpha_\nu h}{\alpha_\nu} + \frac{\operatorname{cotg} \alpha_\nu h_2}{\alpha_\nu} \Big)\,, \\ &(k_\nu) = -\varrho\, \omega^2 \cdot \frac{1}{\alpha_\nu \sin \alpha_\nu h}\,. \end{aligned}\right.$$

Durch Einsetzen in (28) erhalten wir:

$$(31)\quad \left\{\begin{aligned} J_0(\beta_\nu R)\cdot(a_\nu)\cdot a_\nu + J_0(\beta_\nu R)\cdot(k_\nu)\cdot b_\nu + \lambda = 0\\ J_0(\beta_\nu R)\cdot(k_\nu)\cdot a_\nu + J_0(\beta_\nu R)\cdot(b_\nu)\cdot b_\nu + \mu = 0\end{aligned}\right. \qquad \nu = 0, 1, \ldots n.$$

Fügen wir noch die beiden Gleichungen (21) hinzu.

$$\sum_{\nu}^{0,n} J_0(\beta_\nu R)\cdot a_\nu = 0,$$

$$\sum_{\nu}^{0,n} J_0(\beta_\nu R)\cdot b_\nu = 0,$$

so haben wir für die $2n+4$ Unbekannten a_ν, b_ν, λ, μ ein System von $2n+4$ linearen homogenen Gleichungen erhalten. Wenn dieses Gleichungssystem lösbar sein soll, muß die Determinante der Koeffizienten verschwinden. Da diese nach (30) Funktionen der Frequenz ω sind, erhalten wir eine Gleichung von der Form

$$(32)\qquad F(\omega) = 0.$$

Nach leichter Umformung der Determinante nimmt diese Gleichung die Gestalt an:

$$(33)\quad \left|\begin{array}{cccccccc} (a_0)+(a_1) & -(a_1) & \cdots & -(a_1) & (k_0)+(k_1) & -(k_1) & \cdots & -(k_1)\\ (a_0) & (a_2) & & & (k_0) & (k_2) & & \\ \vdots & & \ddots & & \vdots & & \ddots & \\ (a_0) & & & (a_n) & (k_0) & & & (k_n)\\ (k_0)+(k_1) & -(k_1) & \cdots & -(k_1) & (b_0)+(b_1) & -(b_1) & \cdots & -(b_1)\\ (k_0) & (k_2) & & & (b_0) & (b_2) & & \\ \vdots & & \ddots & & \vdots & & \ddots & \\ (k_0) & & & (k_n) & (b_0) & & & (b_n) \end{array}\right| = 0.$$

An den freien Stellen stehen Nullen. Die Wurzeln der Gleichung $F(\omega) = 0$ liefern eine Reihe von diskreten Frequenzen, die Eigentöne des Schwingungssytems. Diese Eigenfrequenzen werden mit um so größerer Annäherung und Vollzähligkeit erhalten, je größer die Zahl n gewählt wird. Jedem Eigenton entspricht ein bis auf einen gemeinsamen Faktor bestimmtes System der a_ν, b_ν. Infolgedessen können auch die Eigenfunktionen ψ, $\psi^{(1)}$, $\psi^{(2)}$ mit beliebiger Annäherung berechnet werden.

Es sollen jetzt kurz die erzwungenen Schwingungen untersucht werden. Es ist also $P = P(r)$ eine gegebene Funktion, die die Verteilung der erzwingenden Kraft längs der Platte (1) angibt, und ω die gegebene aufgeprägte Frequenz. Wir entwickeln $P(r)$ in der Form:

$$P(r) = \sum_{\nu}^{0, n} c_\nu J_0(\beta_\nu r).$$

Das ist natürlich nur mit einer gewissen Annäherung möglich, da n eine endliche Zahl ist. Dann können wir in der gleichen Weise verfahren wie bei den freien Schwingungen. Jetzt erhalten wir aber für die Größen a_ν, b_ν ein inhomogenes lineares Gleichungssystem. Dieses ist nur lösbar, wenn die Determinante der Koeffizienten von Null verschieden ist. Die Determinante ist die gleiche wie bei den freien Schwingungen. Wir erhalten also:

$$F(\omega) \neq 0.$$

Es werden also die Stellen $F(\omega) = 0$ von der Lösung ausgeschlossen, d. h. es darf die aufgeprägte Frequenz ω nicht mit einer der Eigenfrequenzen des Systems zusammenfallen. Das ist ganz natürlich, da es sich um ungedämpfte erzwungene Schwingungen handelt, die an den Resonanzstellen $F(\omega) = 0$ unendlich große Amplituden annehmen würden. In jedem Fall, wo $F(\omega) \neq 0$ ist, können die a_ν, b_ν durch die c_ν ausgedrückt werden, wodurch der Schwingungsvorgang vollkommen bestimmt ist.

§ 4. Die Bestimmung der Eigentöne

Im folgenden sollen die gewonnenen Resultate in der ersten Näherung der Ritzschen Methode untersucht werden. Die Frequenzengleichung (33) lautet für $n = 1$:

$$\begin{vmatrix} (a_0) + (a_1) & (k_0) + (k_1) \\ (k_0) + (k_1) & (b_0) + (b_1) \end{vmatrix} = 0. \tag{34}$$

Wir wollen jetzt die vereinfachende Annahme machen, daß die beiden Platten und die beiden Gehäuse völlig gleichartig sind. Dann wird

$$\varepsilon_1 D_1 = \varepsilon_2 D_2 = \varepsilon D,$$
$$c_1 = c_2 = c,$$
$$h_1 = h_2.$$

Infolgedessen ist nach (30) $(a_\nu) = (b_\nu)$ und wir erhalten als Frequenzengleichung:

$$(a_0) + (a_1) = \pm [(k_0) + (k_1)] \tag{35}$$

oder, wenn wir die Werte aus (30) einsetzen:

$$(36)\quad \left\{\begin{aligned} &-2\varepsilon D\omega^2 + c\beta_1{}^4 + \varrho\,\omega^2 \\ &\qquad\cdot\left(\frac{\operatorname{cotg} k h}{k} + \frac{\operatorname{cotg}\alpha_1 h}{\alpha_1} + \frac{\operatorname{cotg} k h_1}{k} + \frac{\operatorname{cotg}\alpha_1 h_1}{\alpha_1}\right) \\ &\qquad = \pm\,\varrho\,\omega^2 \cdot \left(\frac{1}{k\sin k h} + \frac{1}{\alpha_1 \sin\alpha_1 h}\right). \end{aligned}\right.$$

Wenn der Radius R klein gegen alle vorkommenden Wellenlängen ist und die Höhen h und h_1 nicht sehr klein gegen R sind, können die Glieder mit α_1 vernachlässigt werden. Weiterhin seien die Höhen $h_1 = h_2$ der Gehäuse klein gegen die Wellenlänge. Dann wird

$$(37)\qquad \varrho\,\omega^2 \cdot \frac{\operatorname{cotg} k h_1}{k} = \frac{\varrho\,a^2}{h_1}$$

und wir erhalten:

$$(38)\quad -2\varepsilon D\omega^2 + \left(c\beta_1{}^4 + \frac{\varrho\,a^2}{h_1}\right) + \varrho\,\omega^2 \cdot \frac{\operatorname{cotg} k h}{k} = \pm\,\varrho\,\omega^2 \cdot \frac{1}{k\sin k h}\,.$$

Setzen wir noch zur Abkürzung

$$(39)\qquad \frac{1}{2\varepsilon D}\cdot\left(c\beta_1{}^4 + \frac{\varrho\,a^2}{h_1}\right) = n^2,$$

so wird endlich

$$(40)\qquad \omega^2 - n^2 = \frac{1}{2}\,\frac{\varrho\,a}{\varepsilon D}\cdot\omega\cdot\left(\operatorname{cotg} k h \pm \frac{1}{\sin k h}\right).$$

Dabei ist offenbar $\omega = n$ der Eigenton der mit dem Gehäuse verbundenen Platte, wenn von der Seite des mittleren Luftraumes her keine Kräfte auf die Platte wirken. Da die Unbekannte ω auch im Argument des cotg und sin vorkommt (denn k ist gleich ω/a), läßt sich die Gleichung (40) nicht nach ω auflösen. Um den Zusammenhang zwischen der Lage der Eigentöne ω und der Höhe h zu übersehen, empfiehlt sich eine graphische Darstellung.[1])

Wir wollen jetzt die Frequenzengleichung für das Schwingungssystem I aufstellen; dieses geht aus dem bisher behandelten Fall III dadurch hervor, daß die eine Telephonplatte, etwa (2), durch eine starre Wand ersetzt wird. Dann werden in unseren Gleichungen alle b_ν gleich Null und als Frequenzengleichung ergibt sich in der n-ten Näherung:

---

[1]) E. **Waetzmann** u. K. **Schuster**, a. a. O. Fig. 13.

$$\left|\begin{array}{cccc} (a_0)+(a_1) & -(a_1) & \cdots & -(a_1) \\ (a_0) & (a_2) & & \\ \vdots & & \ddots & \\ (a_0) & & & (a_n) \end{array}\right| = 0. \tag{41}$$

Für $n = 1$ wird

$$(a_0) + (a_1) = 0. \tag{42}$$

Setzen wir in diese Gleichung die Werte aus (30) ein und treffen die gleichen Vereinfachungen wie oben beim System III, so erhalten wir:

$$\omega^2 - n^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{\varrho\, a}{s\, D} \cdot \omega \cdot \operatorname{cotg} k\, h. \tag{43}$$

Hieraus sieht man sofort, daß bei geeigneter Wahl der Höhe h ein Eigenton ω des Systems mit dem Eigenton n der mit ihrem Gehäuse verbundenen Platte zusammenfällt. Wenn $\omega = n$ werden soll, muß der cotg verschwinden, also sein Argument gleich einem ungeraden Vielfachen von $\pi/2$ sein. Das ergibt im einfachsten Fall:

$$k\, h = \frac{\omega}{a}\, h = \frac{n}{a}\, h = \frac{\pi}{2}.$$

Infolgedessen wird $h = \frac{\lambda_n}{4}$, wenn λ_n die dem Eigenton n entsprechende Wellenlänge ist. Auf diesen Spezialfall werden wir im nächsten Paragraphen noch einmal zurückkommen.

§ 5. Die Amplitudenverteilung

Es soll jetzt kurz auf die einem Eigenton zugeordnete Amplitudenverteilung längs der Telephonplatten und in der Achse des Luftzylinders eingegangen werden. Sie ist im ersten Fall gegeben durch $\left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)_{s=0}$ bzw. $\left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)_{s=h}$, im zweiten durch $\left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)_{r=0}$. In der ersten Näherung der Ritzschen Methode ist

$$\left\{\begin{aligned} \psi = & - a_0 \frac{\cos k\,(s-h)}{k \sin k h} + b_0 \frac{\cos k\, s}{k \sin k\, h} - a_1 \frac{\cos \alpha_1\,(s-h)}{\alpha_1 \sin \alpha_1\, h} \\ & \cdot J_0(\beta_1\, r) + b_1 \frac{\cos \alpha_1\, s}{\alpha_1 \sin \alpha_1\, h} J_0(\beta_1\, r). \end{aligned}\right. \tag{44}$$

Infolgedessen ist

$$\left\{\begin{aligned} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)_{s=0} &= a_0 + a_1 \cdot J_0(\beta_1\, r) \\ \left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)_{s=h} &= b_0 + b_1 \cdot J_0(\beta_1\, r). \end{aligned}\right. \tag{45}$$

Da nach (21) die Beziehungen gelten:

$$\left\{\begin{aligned} a_0 + a_1 \cdot J_0(\beta_1 R) &= 0 \\ b_0 + b_1 \cdot J_0(\beta_1 R) &= 0\,, \end{aligned}\right. \tag{46}$$

erhalten wir als Profile der beiden Telephonplatten:

$$\left\{\begin{aligned} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)_{s=0} &= a_0 \cdot \left\{1 - \frac{J_0(\beta_1 r)}{J_0(\beta_1 R)}\right\} \\ \left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)_{s=h} &= b_0 \cdot \left\{1 - \frac{J_0(\beta_1 r)}{J_0(\beta_1 R)}\right\}. \end{aligned}\right. \tag{47}$$

Da in der ersten Näherung das Profil durch das Verhältnis a_0/a_1 bzw. b_0/b_1 vollkommen bestimmt ist, diese Quotienten aber durch Gleichung (46) festgelegt sind, entspricht der ersten Näherung die Annahme, daß die Telephonplatten unabhängig von allen äußeren Verhältnissen ein bestimmtes, für alle Eigentöne gleiches Profil haben.

In der Achse des zylindrischen Rohres wird

$$\left\{\begin{aligned} (\psi)_{r=0} = &- a_0 \cdot \left\{\frac{\cos k(s-h)}{k \sin kh} - \frac{b_0}{a_0}\,\frac{\cos ks}{k \sin kh}\right\} \\ &- a_1 \cdot \left\{\frac{\cos \alpha_1 (s-h)}{\alpha_1 \sin \alpha_1 h} - \frac{b_1}{a_1}\,\frac{\cos \alpha_1 s}{\alpha_1 \sin \alpha_1 h}\right\}. \end{aligned}\right. \tag{48}$$

Die Verhältnisse b_0/a_0 und b_1/a_1 ergeben sich aus dem Gleichungssystem (31):

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{b_1}{a_1} = -\frac{(a_0) + (a_1)}{(k_0) + (k_1)}. \tag{49}$$

Nun gilt bei gleicher Beschaffenheit der beiden Platten für einen Eigenton nach (35):

$$(a_0) + (a_1) = \mp [(k_0) + (k_1)].$$

Folglich ist

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{b_1}{a_1} = \pm 1\,. \tag{50}$$

Wir wollen je nach dem Vorzeichen in Gleichung (35) zwei Gruppen von Eigentönen unterscheiden, ω_+ (wenn in (35) das − gilt) und ω_- (wenn in (35) das + gilt). Dann lehrt Gleichung (50): Bei jedem Eigenton des Systems III schwingen die beiden, als völlig gleichartig angenommenen Telephonplatten mit gleicher Amplitude und zwar bei einem Eigenton ω_+ in gleichem, bei einem Eigenton ω_- in entgegengesetztem Sinn.

Infolgedessen wird

$$(51)\quad \left\{\begin{aligned} (\psi)_{r=0} = -a_0 \cdot \Big\{ & \frac{\cos k(s-h) \mp \cos ks}{k \sin kh} - \frac{1}{J_0(\beta_1 R)} \\ & \cdot \frac{\cos \alpha_1 (s-h) \mp \cos \alpha_1 s}{\alpha_1 \sin \alpha_1 h} \Big\} \end{aligned}\right.$$

und wir erhalten als Amplitudenverteilung in der Rohrachse bei einem Eigenton ω_+:

$$(52)\quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)_{r=0} = -a_0 \cdot \left\{ \frac{\cos \frac{k}{2}(2s-h)}{\cos \frac{k}{2} h} - \frac{1}{J_0(\beta_1 R)} \frac{\cos \frac{\alpha_1}{2}(2s-h)}{\cos \frac{\alpha_1}{2} h} \right\},$$

bei einem Eigenton ω_-:

$$(53)\quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)_{r=0} = a_0 \cdot \left\{ \frac{\sin \frac{k}{2}(2s-h)}{\sin \frac{k}{2} h} - \frac{1}{J_0(\beta_1 R)} \cdot \frac{\sin \frac{\alpha_1}{2}(2s-h)}{\sin \frac{\alpha_1}{2} h} \right\}.$$

Man sieht hieraus, daß im ersten Fall in der Mitte des Luftzylinders ein Schwingungsbauch, im zweiten Fall ein Schwingungsknoten liegt.

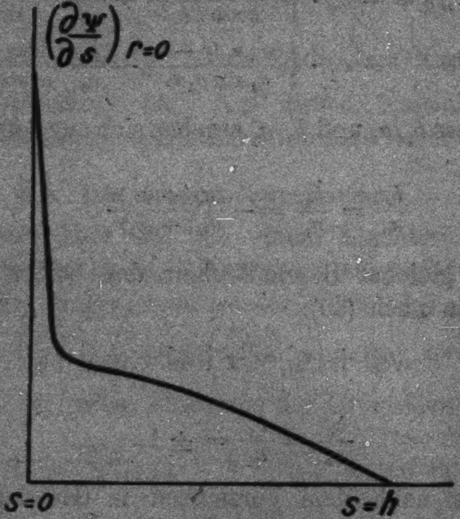


Fig. 5

Ganz entsprechend erhalten wir bei System I, wo die Platte (2) durch eine starre Wand ersetzt ist, folgende Amplitudenverteilung in der Rohrachse:

$$(54)\quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)_{r=0} = a_0 \cdot \left\{ \frac{\sin k(s-h)}{\sin kh} - \frac{1}{J_0(\beta_1 R)} \frac{\sin \alpha_1 (s-h)}{\sin \alpha_1 h} \right\}.$$

An der starren Wand (bei $s = h$) liegt naturgemäß immer ein Schwingungsknoten.

Als Beispiel diene der am Ende des vorigen Paragraphen erwähnte Spezialfall: Wenn beim System I die Höhe h des Zylinders gleich der Viertelwellenlänge des Eigentons n der mit ihrem Gehäuse verbundenen Platte ist, wird ein Eigenton ω des Systems gleich n. Für diesen wollen wir die Amplitudenverteilung untersuchen. Da jetzt $kh = \frac{\pi}{2}$ ist, ergibt sich aus Gleichung (54):

$$(55)\qquad \left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)_{r=0} = a_0 \cdot \left\{\sin \frac{\pi}{2}\left(\frac{s}{h} - 1\right) + \frac{1}{0{,}4028} \cdot \frac{\sin \alpha_1 (s-h)}{\sin \alpha_1 h}\right\}.$$

Wenn der Radius R klein gegen die Wellenlänge ist, kann man sich leicht davon überzeugen, daß der zweite Summand nur in unmittelbarer Nähe der TM. einen merklichen Beitrag zur Amplitudenverteilung liefert. Dieser Fall ist in Figur 5 dargestellt.

§ 6. Behandlung des Problems im Anschluß an die Punktmechanik

In § 4 wurde die Bestimmung der Eigentöne in der ersten Näherung der **Ritz**schen Methode und unter weiteren vereinfachenden Annahmen beschrieben. In § 5 wurde gezeigt, daß hierbei den Telephonplatten bei allen Eigentönen das gleiche Profil zukommt. Das besagt natürlich, daß die erste Näherung nur für die Umgebung des Grundtones ausreicht. Es liegt nahe, unter Beibehaltung der Beschränkung auf kleine Frequenzbereiche die Frequenzengleichungen auf einem einfacheren Wege als nach **Ritz** abzuleiten, indem man die Vereinfachungen schon in den Ansatz einführt. Dann verzichtet man natürlich von vornherein auf eine genaue Berechnungsmöglichkeit, wie sie die **Ritz**sche Methode gibt. Aber in manchen Fällen, so bei dem bisher noch nicht behandelten System II, führt das abgekürzte Verfahren leichter zum Ziel.

Wir wollen jetzt von vornherein das Profil als eine Eigenschaft der TM. auffassen und als bekannt ansehen. Das Profil der TM. (1) ist durch das Verhältnis der Koeffizienten a_ν zueinander gegeben. Das System der a_ν bestimmte nicht nur die Form, sondern auch die Größe der Durchbiegung der TM. (1). Da jetzt aber nur die Form, das „Profil“, gegeben sein soll, wollen wir die Verhältniszahlen der a_ν einführen; trotz der abweichenden Bedeutung soll für diese neuen Koeffizienten die Bezeichnung a_ν beibehalten werden. Die Verhältniszahlen a_ν seien so gewählt, daß

$$\sum_{\nu}^{0,\infty} a_\nu = 1 . \tag{56}$$

ist. Ganz entsprechend wird das Profil der TM. (2) durch die Verhältniszahlen b_ν festgelegt, für die die Gleichung gilt:

$$\sum_{\nu}^{0,\infty} b_\nu = 1. \tag{57}$$

Wir untersuchen zunächst das System III, das aus zwei durch ein zylindrisches Rohr verbundenen Telephonen bestand.

Sind x_1 und x_2 Zeitfunktionen von der Form:

$$\left\{\begin{aligned} x_1 &= A \cos \omega t , \\ x_2 &= B \cos \omega t , \end{aligned}\right. \tag{58}$$

so können wir nach (16), (17), (18) das Verschiebungspotential im mittleren Luftraum folgendermaßen schreiben:

$$\left\{\begin{aligned} \Phi = &- x_1 \cdot \sum_{\nu}^{0,\infty} a_\nu \frac{\cos \alpha_\nu (z-h)}{\alpha_\nu \sin \alpha_\nu h} \cdot J_0(\beta_\nu r) \\ &+ x_2 \cdot \sum_{\nu}^{0,\infty} b_\nu \frac{\cos \alpha_\nu z}{\alpha_\nu \sin \alpha_\nu h} \cdot J_0(\beta_\nu r) . \end{aligned}\right. \tag{59}$$

Dabei sind die Größen $A \cdot a_\nu$ und $B \cdot b_\nu$ die früheren Koeffizienten a_ν und b_ν. Es läßt sich nun sofort zeigen, daß x_1 und x_2 die Mittelpunktselongationen der TM. darstellen. Die Elongationen beliebiger Membranpunkte sind nach (12) und (59):

$$\left\{\begin{aligned} y_1 &= -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)_{z=0} = x_1 \cdot \sum_{\nu}^{0,\infty} a_\nu \cdot J_0(\beta_\nu r) = x_1 \cdot f_1(r), \\ y_2 &= -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)_{z=h} = x_2 \cdot \sum_{\nu}^{0,\infty} b_\nu \cdot J_0(\beta_\nu r) = x_2 \cdot f_2(r). \end{aligned}\right. \tag{60}$$

Die Funktionen $f_1(r)$ und $f_2(r)$ sind dabei die Profile der TM. Die Mittelpunktselongationen erhalten wir, wenn wir $r = 0$ setzen:

$$(61)\quad \begin{cases} (y_1)_{r=0} = x_1 \cdot \sum\limits_{\nu}^{0,\infty} a_\nu = x_1, & \text{nach (56)} \\ (y_2)_{r=0} = x_2 \cdot \sum\limits_{\nu}^{0,\infty} b_\nu = x_2, & \text{nach (57)} \end{cases}$$

x_1 und x_2 sind also wirklich die Mittelpunktselongationen der TM.

Die Potentiale in den Gehäuselufträumen lauten entsprechend:

$$(62)\quad \Phi^{(1)} = x_1 \cdot \sum_{\nu}^{0,\infty} a_\nu \frac{\cos \alpha_\nu z}{\alpha_\nu \sin \alpha_\nu h_1} \cdot J_0(\beta_\nu r),$$

$$(63)\quad \Phi^{(2)} = - x_2 \cdot \sum_{\nu}^{0,\infty} b_\nu \frac{\cos \alpha_\nu (z - h_2)}{\alpha_\nu \sin \alpha_\nu h_2} \cdot J_0(\beta_\nu r).$$

Da die a_ν, b_ν gegeben sind, hängt der Zustand des ganzen Systems nur noch von den Größen x_1 und x_2 ab. Wir werden sie daher als Koordinaten benutzen. Wir wollen jetzt auf das System der beiden TM. ohne die Lufträume die Lagrangeschen Gleichungen anwenden und die von den Lufträumen herrührenden Druckkräfte als äußere Kräfte ansehen:

$$(64)\quad \begin{cases} \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\partial T}{\partial \dot{x}_1}\right) - \dfrac{\partial T}{\partial x_1} + \dfrac{\partial U}{\partial x_1} = X_1, \\ \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\partial T}{\partial \dot{x}_2}\right) - \dfrac{\partial T}{\partial x_2} + \dfrac{\partial U}{\partial x_2} = X_2. \end{cases}$$

Dabei sind T und U kinetische und potentielle Energie der beiden TM. Die Kräfte X_1 und X_2 sind durch die bei einer virtuellen Verschiebung geleistete Arbeit $\delta' A$ definiert:

$$(65)\quad X_1 \cdot \delta x_1 + X_2 \cdot \delta x_2 = \delta' A.$$

Die kinetische Energie der beiden TM. ergibt sich durch Integration über die Energien der einzelnen Membranpunkte zu

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \cdot 2\pi \varepsilon_1 D_1 \cdot \int_0^R \dot{y}_1^2 r\, dr + \frac{1}{2} \cdot 2\pi \varepsilon_2 D_2 \cdot \int_0^R \dot{y}_2^2 r\, dr \\ &= \frac{1}{2} \dot{x}_1^2 \cdot \left(2\pi \varepsilon_1 D_1 \cdot \int_0^R f_1^2(r)\, r\, dr\right) \\ &+ \frac{1}{2} \dot{x}_2^2 \cdot \left(2\pi \varepsilon_2 D_2 \cdot \int_0^R f_2^2(r)\, r\, dr\right). \end{aligned}$$

Da die Profile $f_1(r)$ und $f_2(r)$ gegeben sind, sind auch die in den runden Klammern stehenden Ausdrücke, die man als Schwingungsmassen der TM. bezeichnet, bekannt; wir nennen sie m_1 und m_2. Dann wird

$$T = \tfrac{1}{2}(m_1 \dot{x}_1^2 + m_2 \dot{x}_2^2). \tag{66}$$

Die beiden TM. können also rein formal als Massenpunkte betrachtet werden. Entsprechend sei die potentielle Energie der TM.

$$U = \tfrac{1}{2}(c_1 x_1^2 + c_2 x_2^2), \tag{67}$$

wobei c_1 und c_2 die Elastizitäten der TM. sind. Durch Einsetzen in (64) erhalten wir als Schwingungsgleichungen:

$$\begin{cases} m_1 \ddot{x}_1 + c_1 x_1 = X_1, \\ m_2 \ddot{x}_2 + c_2 x_2 = X_2. \end{cases} \tag{68}$$

Es handelt sich jetzt noch darum, die auf die TM. wirkenden äußeren Kräfte X_1 und X_2 zu bestimmen.

§ 7. Die von den Lufträumen herrührenden Druckkräfte

An äußeren Kräften wirken auf die TM. (1) die erzwingende Kraft $P(r) \cdot \cos \omega t$, vom mittleren Luftraum der Druck $\overline{(p - p_0)}$, vom Gehäuse der Druck $\overline{(p^{(1)} - p_0)}$; auf die TM. (2) wirken von beiden Seiten her die Drucke $\overline{\overline{(p - p_0)}}$ und $\overline{\overline{(p^{(2)} - p_0)}}$. Um aus diesen Drucken die Kräfte X_1 und X_2 zu erhalten, müssen wir die bei einer virtuellen Verschiebung der beiden TM. geleistete Arbeit $\delta' A$ bilden:

$$\left\{\begin{aligned} \delta' A = 2\pi \cos \omega t \cdot & \int_0^R r\,dr\,P(r) \cdot \delta y_1 \\ - 2\pi \cdot & \int_0^R r\,dr\,\overline{(p - p_0)} \cdot \delta y_1 \\ + 2\pi \cdot & \int_0^R r\,dr\,\overline{(p^{(1)} - p_0)} \cdot \delta y_1 \\ + 2\pi \cdot & \int_0^R r\,dr\,\overline{\overline{(p - p_0)}} \cdot \delta y_2 \\ - 2\pi \cdot & \int_0^R r\,dr\,\overline{\overline{(p^{(2)} - p_0)}} \cdot \delta y_2 . \end{aligned}\right. \tag{69}$$

Da die Profile bekannt sind, werden die Variationen nach (60) jetzt einfach

$$
(70)\quad \begin{cases} \delta y_1 = f_1 \cdot \delta x_1 , \\ \delta y_2 = f_2 \cdot \delta x_2 , \end{cases}
$$

so daß wir erhalten:

$$
(71)\quad \left\{ \begin{aligned} \delta' \Delta = \delta x_1 \cdot \Biggl\{ \cos \omega t \cdot \Biggl(2\pi \cdot \int_0^R r\, dr\, P(r) f_1(r) \Biggr) & \\ - 2\pi \cdot \int_0^R r\, dr\, (\overline{p - p_0}) \cdot f_1(r) & \\ + 2\pi \cdot \int_0^R r\, dr\, (\overline{p^{(1)} - p_0}) \cdot f_1(r) \Biggr\} & \\ + \delta x_2 \cdot \Biggl\{ 2\pi \cdot \int_0^R r\, dr\, (\overline{p - p_0}) \cdot f_2(r) & \\ - 2\pi \cdot \int_0^R r\, dr\, (\overline{p^{(2)} - p_0}) \cdot f_2(r) \Biggr\} & \\ = X_1 \delta x_1 + X_2 \delta x_2 . & \end{aligned} \right.
$$

Durch Vergleich der Faktoren von δx_1 und δx_2 erhalten wir die Kräfte X_1 und X_2.

Nun ist nach (12) und (59):

$$
(72)\quad \left\{ \begin{aligned} (\overline{p - p_0}) &= a^2 \varrho (\Delta \Phi)_{z=0} = \varrho (\ddot{\Phi})_{z=0} \\ &= \varrho \cdot \Biggl[- \ddot{x}_1 \cdot \sum_{\nu}^{0,\infty} a_\nu \frac{\operatorname{cotg} \alpha_\nu h}{\alpha_\nu} \cdot J_0(\beta_\nu r) \\ &\qquad + \ddot{x}_2 \cdot \sum_{\nu}^{0,\infty} b_\nu \frac{1}{\alpha_\nu \sin \alpha_\nu h} \cdot J_0(\beta_\nu r) \Biggr] . \end{aligned} \right.
$$

In gleicher Weise lassen sich auch die anderen Drucke darstellen. Außerdem waren die Profile

$$
(73)\quad \begin{cases} f_1(r) = \sum_{\nu}^{0,\infty} a_\nu \cdot J_0(\beta_\nu r) \\ f_2(r) = \sum_{\nu}^{0,\infty} b_\nu \cdot J_0(\beta_\nu r) . \end{cases}
$$

Setzen wir diese Werte in (71) ein, so treten unter den Integralzeichen überall Doppelsummen auf. Infolge der

Orthogonalität der $J_0(\beta_\nu r)$ bleiben aber nur die Integrale über die rein quadratischen Glieder stehen, so daß wir erhalten:

$$(74)\quad \left\{\begin{aligned} \delta A = \delta x_1 & \\ \cdot \Big\{ Q \cdot \cos\omega t &+ \ddot{x}_1 \cdot \pi R^2 \varrho \cdot \sum_\nu^{0,\infty} a_\nu^2 \cdot \frac{\operatorname{cotg} \alpha_\nu h}{\alpha_\nu} \cdot J_0^2(\beta_\nu R) \\ &- \ddot{x}_2 \cdot \pi R^2 \varrho \cdot \sum_\nu^{0,\infty} a_\nu b_\nu \cdot \frac{1}{\alpha_\nu \cdot \sin \alpha_\nu h} \cdot J_0^2(\beta_\nu R) \\ &+ \ddot{x}_1 \cdot \pi R^2 \varrho \cdot \sum_\nu^{0,\infty} a_\nu^2 \cdot \frac{\operatorname{cotg} \alpha_\nu h_1}{\alpha_\nu} \cdot J_0^2(\beta_\nu R) \Big\} \\ + \delta x_2 \cdot \Big\{ &- \ddot{x}_1 \cdot \pi R^2 \varrho \cdot \sum_\nu^{0,\infty} a_\nu b_\nu \cdot \frac{1}{\alpha_\nu \cdot \sin \alpha_\nu h} \cdot J_0^2(\beta_\nu R) \\ &+ \ddot{x}_2 \cdot \pi R^2 \varrho \cdot \sum_\nu^{0,\infty} b_\nu^2 \cdot \frac{\operatorname{cotg} \alpha_\nu h}{\alpha_\nu} \cdot J_0^2(\beta_\nu R) \\ &+ \ddot{x}_2 \cdot \pi R^2 \varrho \cdot \sum_\nu^{0,\infty} b_\nu^2 \cdot \frac{\operatorname{cotg} \alpha_\nu h_2}{\alpha_\nu} \cdot J_0^2(\beta_\nu R) \Big\}. \end{aligned}\right.$$

Dabei ist gesetzt

$$Q = 2\pi \int_0^R r\,dr\,P(r) f_1(r).$$

Die geschweiften Klammern stellen die Kräfte X_1 und X_2 dar. Wir setzen zur Abkürzung:

$$(75)\quad \left\{\begin{aligned} X_1 &= Q \cos\omega t + K_1 - K_{12} + G_1 \\ X_2 &= \qquad\qquad\quad - K_{21} + K_2 + G_2. \end{aligned}\right.$$

Dann ist $Q \cos\omega t$ die erzwingende Kraft; $(K_1 - K_{12})$ und $(K_2 - K_{21})$ stellen die vom mittleren Luftraum auf die beiden TM. ausgeübten Kräfte dar; G_1 und G_2 rühren von den Gehäusen her. Unsere Schwingungsgleichungen (68) lauten dann:

$$(76)\quad \left\{\begin{aligned} m_1 \ddot{x}_1 + c_1 x_1 - G_1 - K_1 + K_{12} &= Q \cos\omega t, \\ m_2 \ddot{x}_2 + c_2 x_2 - G_2 + K_{21} - K_2 &= 0. \end{aligned}\right.$$

Wir wollen jetzt die von den Lufträumen herrührenden Kräfte noch weitgehend vereinfachen, indem wir von den sie darstellenden Summen nur das erste Glied berücksichtigen. Die übrigen Glieder können — zwar nicht gegen das erste, denn dieses kann bei geeigneter Höhe h gleich Null werden, wohl aber gegenüber den Trägheitskräften der TM. — vernachlässigt werden, wenn der Radius R klein gegen alle vorkommenden Wellenlängen und die Höhen h, h_1, h_2 nicht außerordentlich klein gegen R sind. Ferner wollen wir annehmen, daß die Höhen h_1 und h_2 der Gehäuse klein gegen die Wellenlänge sind, daß also $k h_1 < 1$ und $k h_2 < 1$ ist. Dann lassen sich die Gehäusekräfte in folgender Weise umformen:

$$(77)\quad \begin{cases} G_1 = \ddot{x}_1 \cdot \pi R^2 \varrho \cdot a_0^2 \cdot \dfrac{\operatorname{cotg} k h_1}{k} = - x_1 \cdot \dfrac{\omega^2 \pi R^2 \varrho a_0^2}{k^2 h_1} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad = - x_1 \cdot \dfrac{\pi R^2 \varrho a^2 a_0^2}{h_1} \\ G_2 = - x_2 \cdot \dfrac{\pi R^2 \varrho a^2 b_0^2}{h_2}. \end{cases}$$

Da die Faktoren von x_1 und x_2 frequenzunabhängig sind, wirken die Gehäuse als reine Zusatzelastizitäten; wir wollen sie daher mit c_1 bzw. c_2 zusammenfassen, so daß c_1 und c_2 von jetzt ab die Gesamtelastizitäten der mit ihren Gehäusen verbundenen TM. darstellen.

Ferner wollen wir zur Abkürzung setzen:

$$(78)\quad \begin{cases} \omega a \cdot \pi R^2 \varrho \cdot a_0^2 \cdot \operatorname{cotg} k h = k_1, \\ \omega a \cdot \pi R^2 \varrho \cdot b_0^2 \cdot \operatorname{cotg} k h = k_2, \\ \omega a \cdot \pi R^2 \varrho \cdot a_0 b_0 \cdot \dfrac{1}{\sin k h} = k_{12}. \end{cases}$$

Dann wird

$$(79)\quad \begin{cases} -K_1 = k_1 \cdot x_1; & -K_{12} = k_{12} \cdot x_2; \\ -K_{21} = k_{12} \cdot x_1; & -K_2 = k_2 \cdot x_2. \end{cases}$$

Die Schwingungsgleichungen (76) nehmen dann die Gestalt an:

$$(80)\quad \begin{cases} m_1 \ddot{x}_1 + (c_1 + k_1) x_1 - k_{12} x_2 = Q \cos \omega t \\ m_2 \ddot{x}_2 + (c_2 + k_2) x_2 - k_{12} x_1 = 0. \end{cases}$$

Um die entsprechende Gleichung für das System I zu erhalten, brauchen wir nur, da hier die TM. (2) durch eine starre Wand ersetzt ist, $x_2 = 0$ zu setzen. Wir erhalten also:

$$(81)\quad m_1 \ddot{x}_1 + (c_1 + k_1) x_1 = Q \cos \omega t$$

Die Gleichungen (80) und (81) unterscheiden sich von den gewöhnlichen Massenpunktsgleichungen nur dadurch, daß die Koeffizienten k_1, k_2, k_{12} frequenzabhängig sind.

§ 8. Die Bestimmung der Eigentöne

Für freie Schwingungen gehen die Gleichungen (80) durch den Ansatz (58) über in:

$$(82)\quad \begin{cases} (-\omega^2 m_1 + c_1 + k_1)\cdot x_1 - \qquad\qquad k_{12}\cdot x_2 = 0 \\ \qquad -k_{12}\cdot x_1 + (-\omega^2 m_2 + c_2 + k_2)\cdot x_2 = 0\,. \end{cases}$$

Soll das Gleichungssystem lösbar sein, so muß die Determinante verschwinden; das liefert die Gleichung für die Eigentöne. Wir wollen wieder gleiche Beschaffenheit der beiden Telephone annehmen. Dann wird:

$$\begin{aligned} m_1 &= m_2 = m\,, \\ c_1 &= c_2 = c\,, \\ k_1 &= k_2 \end{aligned}$$

und wir erhalten als Frequenzengleichung:

$$(83)\qquad -\omega^2 m + c + k_1 = \mp k_{12}\,.$$

Setzen wir die Werte aus (78) ein, so wird

$$(84)\qquad \omega^2 - \frac{c}{m} = \frac{\pi R^2 \varrho a \cdot a_0^2}{m}\cdot\omega\cdot\left(\operatorname{cotg} k h \pm \frac{1}{\sin k h}\right).$$

Nennen wir das Verhältnis von Schwingungsmasse zu Gesamtmasse der TM. μ, so ist $m = \mu\cdot\pi R^2 \varepsilon D$. Infolgedessen wird

$$\frac{a_0^2\cdot\pi R^2\varrho a}{m} = \frac{a_0^2\cdot\pi R^2 \varrho a}{\mu\cdot\pi R^2 \varepsilon D} = \frac{a_0^2}{\mu}\cdot\frac{\varrho a}{\varepsilon D}\,.$$

Ferner sei $\frac{c}{m} = n^2$. Dann ist n wieder der Eigenton der mit ihrem Gehäuse verbundenen TM. und wir erhalten:

$$(85)\qquad \omega^2 - n^2 = \frac{a_0^2}{\mu}\cdot\frac{\varrho a}{\varepsilon D}\cdot\omega\cdot\left(\operatorname{cotg} k h \pm \frac{1}{\sin k h}\right).$$

Gleichung (85) unterscheidet sich von (40) nur dadurch, daß der dort auftretende Faktor $\frac{1}{2}$ jetzt durch die — nur vom Profil abhängige — Größe a_0^2/μ ersetzt ist. Das liegt natürlich daran, daß vorhin das Profil sich zwangsläufig aus der Rechnung ergab, während es jetzt willkürlich festgesetzt ist. a_0 hat dabei die Bedeutung des Durchbiegungsvolumens der TM. im Verhältnis zu dem Volumen des Zylinders, der den gleichen Radius wie die TM. und ihre Mittelpunktsamplitude zur Höhe hat.

Für das System I ergibt sich aus (81) die Frequenzengleichung:

$$(86)\qquad -\omega^2 m + c + k_1 = 0$$

oder nach Einsetzen der Werte:

$$\omega^2 - n^2 = \frac{a_0^2}{\mu} \cdot \frac{\varrho a}{s D} \cdot \omega \cdot \operatorname{cotg} k h, \tag{87}$$

in Analogie zu Gleichung (43).

§ 9. Das Schwingungssystem II

Wir wollen jetzt das in Fig. 6 skizzierte System II untersuchen. Der Luftraum $G^{(2)}$ ist jetzt ein enges Rohr vom Radius R_2, dessen Höhe h nicht mehr klein gegen die Wellenlänge sein soll. Zwischen den Lufträumen K und $G^{(2)}$ befindet sich jetzt keine TM. mehr. Wir können uns das System in folgender Weise aus dem System III entstanden denken: Das Profil $f_2(r)$ der TM. (2) sei in der Weise verändert, daß es im Bereich von $r = R_2$ bis $r = R$ gleich Null ist, so daß in diesem Bereich die TM. (2) jetzt eine starre Wand darstellt. Über die Schwingungsform im Bereich von $r = 0$ bis $r = R_2$ wollen wir keine Annahmen machen. Da sich nun beim System II zwischen den Räumen K und $G^{(2)}$ gar keine TM. befinden soll, müssen wir die TM. (2), mit der wir bisher operiert haben, als masse- und elastizitätslos annehmen, also $m_2 = 0$ und $c_2 = 0$ setzen. Die Funktion $f_2(r)$ stellt also in Wirklichkeit das Profil der in der Trennungsebene von K und $G^{(2)}$ schwingenden Luftteilchen dar.

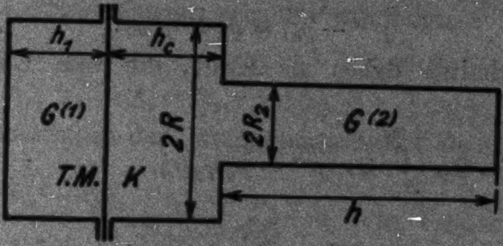


Fig. 6

Dem neuen Radius R_2 entsprechend lautet jetzt das Verschiebungspotential $\Phi^{(2)}$ im Raume $G^{(2)}$ analog zu (63):

$$\Phi^{(2)} = - x_2 \cdot \sum_{\nu}^{0,n} c_\nu \frac{\cos \gamma_\nu (x - h)}{\gamma_\nu \sin \gamma_\nu h} \cdot J_0(\delta_\nu r). \tag{88}$$

Dabei ist x_2 die Mittelpunktselongation der in der Trennungsebene von K und $G^{(2)}$ (also $s = h_c$, $z = 0$) schwingenden

Luftplatte. Die δ_ν werden durch die Beziehung $J_1(\delta_\nu R_2) = 0$ bestimmt, die γ_ν ergeben sich aus den Gleichungen $\gamma_\nu^2 = k^2 - \delta_\nu^2$ (vgl. (19) und (20)). Hieraus folgt für das Profil der Luftplatte im Bereich von $r = 0$ bis $r = R_2$:

$$f_2(r) = \sum_{\nu}^{0,n} c_\nu J_0(\delta_\nu r); \tag{89}$$

im Bereich von $r = 0$ bis $r = R$ wird $f_2(r)$ wie früher dargestellt:

$$f_2(r) = \sum_{\nu}^{0,n} b_\nu J_0(\beta_\nu r). \tag{90}$$

Aus dem Potential $\Phi^{(2)}$ berechnet sich der Druck auf die Luftplatte vom Raume $G^{(2)}$ her:

$$\overline{(p^{(2)} - p_0)} = \varrho\,(\ddot{\Phi}^{(2)})_{z=0}. \tag{91}$$

Wir erhalten daher als Kraft, die vom Luftraum $G^{(2)}$ herrührt:

$$\left|\begin{aligned} -G_2 &= 2\pi\cdot\int_0^{R_2} r\,d\,r\,\overline{(p^{(2)} - p_0)}\,f_2(r) \\ &= -\ddot{x}_2\cdot\pi R_2^2\varrho\cdot\sum_{\nu}^{0,\infty} c_\nu^2\,\frac{\operatorname{cotg}\gamma_\nu h_\nu}{\gamma_\nu}\cdot J_0^2(\delta_\nu R_2) \\ &= (\omega a\cdot\pi R_2^2\varrho\cdot c_0^2\operatorname{cotg} k h)\cdot x_2 \\ &\qquad -\left(\pi R_2^2\varrho\cdot\sum_{\nu}^{1,\infty} c_\nu^2\,\frac{\operatorname{cotg}\gamma_\nu h}{\gamma_\nu}\cdot J_0^2(\delta_\nu R_2)\right)\cdot\ddot{x}_2 \\ &= g_2\cdot x_2 + \gamma_2\,\ddot{x}_2. \end{aligned}\right. \tag{92}$$

Die Größe γ_2, die die höheren Glieder der Summe darstellt, ist frequenzunabhängig, wenn R_2 klein gegen die Wellenlänge ist.

Für das System II gehen nun nach den obigen Betrachtungen die Schwingungsgleichungen (76) über in die Gleichungen:

$$\left\{\begin{aligned} m_1\ddot{x}_1 + c_1 x_1 - G_1 - K_1 + K_{12} &= Q\cos\omega t, \\ -G_2 + K_{21} - K_2 &= 0. \end{aligned}\right. \tag{93}$$

Mit Ausnahme von G_2, was soeben neu hergeleitet wurde, haben alle Buchstaben die gleiche Bedeutung wie beim System III. Nur wollen wir jetzt in der zweiten Gleichung bei den Kräften G_2 und K_2 die höheren Glieder der Summen mit berücksichtigen, weil hier keine Trägheitskräfte vorhanden sind, denen gegenüber die entsprechenden Größen in der ersten

Gleichung vernachlässigt werden können. Die vom Gehäuse $G^{(1)}$ herrührende Kraft G_1 vereinigen wir wie früher mit dem Glied $c_1 x_1$. Die übrigen Kräfte lauten dann (vgl. (79)):

$$(94)\quad \begin{cases} -K_1 = k_1 x_1; \quad -K_{12} = k_{12} x_2; \quad -K_{21} = k_{12} x_1; \\ -K_2 = k_2 x_2 + \varkappa_2 \ddot{x}_2; \quad -G_2 = g_2 x_2 + \gamma_2 \ddot{x}_2. \end{cases}$$

Die Größe $\varkappa_2 \ddot{x}_2$ stellt dabei die höheren Summanden von $-K_2$ dar, $\varkappa_2$ ist frequenzunabhängig, wenn R klein gegen die Wellenlänge ist (vgl. (92)). Unsere Schwingungsgleichungen (93) nehmen dann die Gestalt an:

$$(95)\quad \begin{cases} m_1 \ddot{x}_1 + (c_1 + k_1) x_1 - k_{12} x_2 = Q \cos \omega t, \\ (k_2 + g_2) x_2 + (\varkappa_2 + \gamma_2) \cdot \ddot{x}_2 - k_{12} x_1 = 0. \end{cases}$$

Für freie Schwingungen erhalten wir daher:

$$(96)\quad \begin{cases} (-\omega^2 m_1 + c_1 + k_1) \cdot x_1 - k_{12} \cdot x_2 = 0; \\ -k_{12} \cdot x_1 + (k_2 + g_2 - \omega^2 [\varkappa_2 + \gamma_2]) \cdot x_2 = 0. \end{cases}$$

Das Verschwinden der Determinante liefert die Frequenzengleichung:

$$(97)\quad g_2 = \frac{k_{12}^2 - k_1 k_2 - k_2(-\omega^2 m_1 + c_1)}{-\omega^2 m_1 + c_1 + k_1} + (\varkappa_2 + \gamma_2) \omega^2.$$

Wir wollen jetzt annehmen, daß die Höhe h_e des mittleren Luftraumes klein gegen jede vorkommende Wellenlänge ist. Dann vereinfachen sich die Gleichungen (68) — dort ist die Höhe des mittleren Luftraumes h genannt — in folgender Weise:

$$(98)\quad \begin{cases} k_1 = \dfrac{\pi R^2 \varrho a^2 \cdot a_0^2}{h_e}, \\[2ex] k_2 = \dfrac{\pi R^2 \varrho a^2 \cdot b_0^2}{h_e}, \\[2ex] k_{12} = \dfrac{\pi R^2 \varrho a^2 \cdot a_0 b_0}{h_e}. \end{cases}$$

Infolgedessen ist $k_{12}^2 = k_1 \cdot k_2$ und wir erhalten:

$$(99)\quad g_2 = -k_2 \cdot \frac{\omega^2 - \dfrac{c_1}{m_1}}{\omega^2 - \dfrac{c_1 + k_1}{m_1}} + (\varkappa_2 + \gamma_2) \omega^2.$$

Setzen wir für g_2 und k_2 die Werte aus (92) und (98) ein, so wird:

$$(100)\quad \operatorname{cotg} k h = -\frac{R^2 b_0^2 \cdot a}{R_2^2 c_0^2 \cdot h_e \omega} \cdot \frac{\omega^2 - \dfrac{c_1}{m_1}}{\omega^2 - \dfrac{c_1 + k_1}{m_1}} + \frac{\varkappa_2 + \gamma_2}{\pi R_2^2 \varrho a c_0^2} \cdot \omega.$$

Da b_0 und c_0 das Durchbiegungsvolumen der Luftplatte darstellen, und zwar b_0 im Verhältnis zum Zylinder vom Radius R, c_0 im Verhältnis zum Zylinder vom Radius R_2, wobei die Höhe beider Zylinder gleich der Mittelpunktsamplitude der Luftplatte ist, so ergibt sich:

$$\frac{b_0}{c_0} = \frac{R_2^2}{R^2}. \tag{101}$$

Setzen wir noch zur Abkürzung

$$\frac{c_1}{m_1} = n^2 \qquad \text{und} \qquad \frac{\varkappa_2 + \gamma_2}{\pi R_2^2 \varrho a c_0^2} = \gamma,$$

so erhalten wir als Frequenzengleichung für das System II:

$$\operatorname{cotg} k h = - \frac{R_2^2 \cdot a}{R^2 \cdot h_0 \omega} \cdot \frac{\omega^2 - n^2}{\omega^2 - \left(n^2 + \frac{k_1}{m_1}\right)} + \gamma \omega. \tag{102}$$

Zusammenfassung

An einigen speziellen Systemen, die sich zur theoretischen Behandlung eignen, werden die Schwingungen gekoppelter Kontinua untersucht, nämlich an einigen Kombinationen von Telephonplatten und abgeschlossenen zylindrischen Lufträumen. Das streng angesetzte Problem kann mit Hilfe der Ritzschen Methode beliebig genau gelöst werden. Weiterhin wird die annähernde Berechnung auf einem anderen Wege durchgeführt, der sich an die Schwingungen von Massenpunkten anschließt. Die Berechnung ergibt die Lage der Eigentöne für beliebige Höhen der zylindrischen Lufträume.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Breslau auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Prof. Dr. Waetzmann ausgeführt. Für seine zahlreichen, wertvollen Ratschläge und das fördernde Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte, bin ich ihm zu größtem Danke verpflichtet.

Breslau, Universität, September 1927.

(Eingegangen 14. September 1927)

1927 № 21

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE BAND 84

---

1. *Untersuchungen über die Erscheinungen bei der elektrodenlosen Ringentladung in Wasserstoff;*

von Gerhard Herzberg

(zum Teil nach gemeinsamen Versuchen mit M. **Blumenthal**)[1]

Obwohl der Wasserstoff der einfachste Stoff ist, den wir kennen, sind seine Spektren, besonders das Kontinuum und das Viellinienspektrum, noch durchaus nicht geklärt. Deshalb erscheint es nützlich, die Lichterregung des Wasserstoffs unter den verschiedensten Bedingungen zu untersuchen. In dieser Hinsicht dürfte die elektrodenlose Ringentladung besonders wichtig sein, weil bei ihr alle Störungen, die gewöhnlich bei Anwesenheit von Metallen (Elektroden) auftreten, und die beim Wasserstoff besonders störend sind, fortfallen, wie Verunreinigungen durch okkludierte Gase, katalytische Wirkungen usw., ferner alle Kittstellen und Schliffe vermieden und die Röhren sehr weitgehend ausgeheizt werden können.

Dazu kommt noch, daß allgemein bei elektrodenlosen Entladungen viel leichter übersehbare Verhältnisse vorliegen als bei gewöhnlichen Entladungen, weil bei den ersteren die die Entladung aufrecht erhaltenden Elektronen allein durch Ionisation des untersuchten Gases entstehen, während sie bei den letzteren zum mehr oder minder großen Teil auch noch durch Aufprall positiver Ionen aus der Kathode befreit werden.

A. Frühere Arbeiten

Trotz der überaus großen Zahl der Untersuchungen der Spektren des Wasserstoffs unter den verschiedensten Bedingungen sind bisher nur ganz vereinzelt Arbeiten über die elektrodenlose Ringentladung in Wasserstoff erschienen. **Masson** (6)[2] beobachtet einen hellen rosa Ring, an dessen innerem Rande bei Drucken unter 1 mm eine ziemlich helle blaue Zone erscheint. Letztere enthält nach **Masson** nur das Balmerspektrum und zwar ist H_β intensiver als H_α. Der rosa Ring enthält auch das Viellinienspektrum. **Robertson** (9) findet bei Drucken zwischen 0,3 und 0,1 mm Hg einen äußeren weißen Ring, auf den bei stärkerer Anregung (Funkenlänge) nach innen zu ein roter folgt, während die Mitte dann blau ist, aber so schwach, daß sie nicht spektroskopiert werden konnte. Im weißen Ring findet er fast nur das Viellinienspektrum, im roten ist es schwächer, besonders die Gruppe zwischen H_α und H_β. Das Kontinuum ist abwesend. Eine ähnliche Beobachtung machte **Mierdel** (7), der in sehr reinem Wasserstoff das Viellinienspektrum nur am Rande, in der Mitte der Kugel dagegen nur die Balmerserie und zwar bis zum 7. Glied findet. **Foote** und **Ruark** (4) gehen von der Vermutung aus, daß die elektrodenlose Entladung zur Erzeugung des Balmerspektrums sehr geeignet ist, da sie erlaubt, bei sehr niedrigem Druck, bei dem sie die Wiedervereinigung der Wasserstoffatome zu Molekülen sehr gering annehmen, sehr lichtstarke Entladungen zu erhalten, finden aber zu ihrer Überraschung nur 5—6 Glieder der Balmerserie. **Wachsmuth** und **Winawer** (14) finden bei dem ersten bei abnehmendem Druck von ihnen gemessenen Maximum der Leitfähigkeit fast nur Viellinien, während bei dem Wiederanstieg der Leitfähigkeit nach dem folgenden Minimum die Balmerserie kräftig auftritt. Schließlich ist noch die Arbeit von **M. Schlesinger** (12) zu erwähnen, der die Intensitätsverteilung im Wasserstoffspektrum in Abhängigkeit vom Druck und der Leitfähigkeit untersucht.

---

[1] Vgl. M. **Blumenthal**, Diss. Gießen 1927.

[2] Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß.

In dieser Arbeit sollen außer der benutzten Anordnung vor allem die verschiedenen Entladungsformen und die dabei beobachteten Nebenerscheinungen behandelt werden, während die spektroskopischen Ergebnisse in einem zweiten Teil folgen.

B. Die Apparatur

Die Anordnung war die bei der elektrodenlosen Ringentladung übliche. Die von Leuchtgas umspülte Funkenstrecke bestand aus Zinkkugeln von 5 cm Durchmesser. Ihr Gehäuse war mit Wasser gekühlt. Die Hochfrequenzspule, mit der die Entladung erzeugt wurde, hatte auf Grund längerer Vorversuche 12 Windungen blanken 1 mm-Kupferdrahtes und war 5—6 cm lang. Sie war direkt auf die zylindrische Entladungsröhre gewickelt.

Anfangs wurden Röhren verschiedenen Durchmessers aus Glas benutzt, später, während des größten Teiles der Untersuchungen, eine Quarzröhre von 60 mm Durchmesser und 20 cm Länge. Da es darauf ankam, die verschiedenen Teile des Ringstromes auch im Spektrogramm zu trennen, mußte das Ende der Röhre zur „end-on“ Beobachtung vollkommen schlierenfrei sein. Bei den Glasröhren wurde dies durch Aufblasen an den Enden erreicht. Die Quarzröhre war einfach durch Quarzplatten verschlossen, die am Rande mit der auch durchsichtigen Quarzröhre verschmolzen waren. Um dabei auch den Rand der Röhre beobachten zu können, war der Quarzzylinder an den Enden etwas erweitert. Damit die Quarzröhre von Kittdämpfen frei blieb, waren an diese zwei U-Rohre aus Quarz angeschmolzen, hinter denen erst die Kittverbindung mit dem Glas kam und die während der ganzen Versuche ständig mit flüssiger Luft gekühlt wurden. Um die Röhre selbst auch ganz mit flüssiger Luft kühlen zu können, wurde ihre Achse vertikal gestellt und das Licht durch ein total reflektierendes Prisma oder einen Silberspiegel oder schließlich für die Aufnahmen im Ultraviolett mit einer auf der Rückseite mit Zinnamalgam belegten Quarzplatte auf den Kondensor des Spektrographen geleitet. Bei der Kühlung blieb nur das äußerste Ende der Röhre, durch das beobachtet wurde, unbenetzt.

Der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von KOH gewonnen und über P_2O_5 getrocknet. Der später als Zusatz benutzte Sauerstoff wurde aus $KMnO_4$ durch Erwärmen gewonnen und zur Trocknung und Reinigung über P_2O_5 und KOH-Stangen geleitet.

Als Spektrograph diente während des ersten Teils der Untersuchungen ein kleiner, äußerst lichtstarker Glasspektrograph mit einer einfachen asphärischen Linse als Kameraobjektiv (Öffnungsverhältnis 1:1,1; $f = 3$ cm), die dem Institut in dankenswerter Weise von der Firma **Leitz**, Wetzlar, leihweise zur Verfügung gestellt wurde. Das Spektrum war von λ 7000—3600 gleichmäßig scharf, aber nur 5 mm lang und mußte unter dem Mikroskop[1]) ausgemessen werden. Bei den späteren Versuchen wurde ein inzwischen in der Institutswerkstätte fertiggestellter Quarzspektrograph nach einem Modell der Firma **Steinheil**, München, benutzt dessen Daten von der letzteren dem Institut in entgegenkommender Weise überlassen worden waren. Bei Benutzung der kurzen Brennweite hatte das Spektrum von λ 7000 bis λ 2800 eine Länge von 9 cm, bei der langen Brennweite 18 cm.

Mit den verschiedenen Röhren wurde eine ganze Reihe von Aufnahmen bei verschiedenen Drucken und Funkenlängen gemacht. Die Röhren wurden sowohl nicht ausgeheizt wie ausgeheizt, ohne wie mit Kühlung mit flüssiger Luft, ohne und mit Sauerstoffzusatz benutzt. Nach Abschluß dieser mit Frl. M. **Blumenthal** gemeinsam ausgeführten Vorversuche, wurde nur noch die Quarzröhre unter den verschiedenartigen genannten Bedingungen benutzt.

C. Die verschiedenen Entladungsformen

Bei Drucken oberhalb 3 mm und bis zu 26 mm Funkenlänge (5-cm-Kugeln), bei kleinerer Funkenlänge auch noch bei entsprechend niedrigeren Drucken, ist nur ein sehr schwacher, schmaler, bläulich- oder rötlichvioletter Ring vorhanden. Während dieser schwache Ring dem Auge meist sehr scharf und schmal erscheint, zeigt das Spektrogramm dies keineswegs deutlich. Die Linien sind auch in der Mitte noch verhältnismäßig stark.

Bei kleinen Drucken (etwa 0,2 mm) und bei sehr kleiner Funkenlänge (0,5—2 mm), d. h. also bei noch ziemlich schwacher Anregungsenergie bildet sich ein von dem vorhergehenden charakteristisch verschiedener, auch noch recht lichtschwacher Entladungszustand aus: ein schmaler rosa Ring, während der ganze übrige Teil der Röhre von einem gleichförmigen blaugrauen diffusen Leuchten erfüllt ist. Da letzteres auch in den Teilen der Röhre vorhanden ist, in denen sicher keine direkte Anregung mehr stattfindet, muß es sich entweder um optische

---

1) Dieses wurde dem Institut von der Firma **Leitz** geschenkt, wofür ihr auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Anregung oder metastabile H_2-Moleküle oder H_2^+-Ionen; die aus der Entladungsbahn herausdiffundiert sind, handeln. Für die letztere Erklärung spricht der Umstand, daß die beschriebene Entladungsform nur bei niedrigem Druck auftritt. Die genannte Erscheinung ist offenbar identisch mit dem von R. D. **Rusk** (11) in einer Glühkathodenröhre gefundenen „resonance glow“.

Bei etwas stärkerer Anregung, d. h. geringerem Gasdruck bzw. größerer Funkenlänge (z. B. 0,2 mm Druck und 8 mm Funkenlänge) besteht die Entladung nur in einem mehr oder weniger schmalen, helleren, rötlich-weißen Ring, dessen Intensität nach der Mitte zu abnimmt. Während nun bei zunehmender Anregung, d. h. bei abnehmendem Druck oder zunehmender Funkenlänge dieser rötlich-weiße Ring mehr rosa wird, tritt an seiner inneren Grenze ein ziegel- bis purpurroter Ring auf, und schließlich in dessen Inneren ein blauer Ring, so daß man schließlich in einem gewissen Druck- und Spannungsbereich ein System von drei verschieden gefärbten Ringen gleichzeitig vor sich hat. Wie schon **Robertson** bemerkte, entspricht dieser deutlich sichtbaren Trennung auf dem Spektrogramm keineswegs eine solche. Auf jeden Fall ist bei diesem Zustand immer das Balmerspektrum sehr stark im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Entladungsformen (s. Teil II). Der günstigste Druck und die günstigste Funkenlänge für diesen Zustand sind etwa 0,2 mm Hg bzw. 10 mm Funkenlänge.

Bei weiter zunehmender Anregung verschieben sich die Grenzen der Ringe nach innen und werden gleichzeitig verwaschener. Der blaue Ring füllt bald die ganze Mitte aus, um schließlich von dem roten Ring überdeckt zu werden, so daß die Mitte rötlich-violett aussieht, während der Rand rosa ist. Bei den niedrigst möglichen Drucken, bei denen noch eine sichtbare Entladung auftritt (unterhalb 0,1 mm Hg), leuchtet der ganze Querschnitt der Röhre hell-rosa.

Ein solches System von drei verschieden farbigen Ringen wie beim Wasserstoff, habe ich nach dem Vorgange von L. und E. **Bloch** (1) auch in Quecksilber erhalten. Zwischen beiden besteht aber ein ganz wesentlicher Unterschied. Während in Quecksilber die Ringe bei zunehmender Anregung vom Rande zur Mitte wandern, wobei sich neue am Rande bilden, ganz wie es der Erwartung entspricht, ist es bei Wasserstoff gerade umgekehrt, die Ringe setzen sich von innen her an. Das scheint zunächst der einfachen Theorie der elektrodenlosen Ringentladung, so wie sie z. B. von L. und E. Bloch bei ihren Untersuchungen über die Funkenspektren höherer Ordnung von Hg (1), Ar, Kr, Xe (2) und Ne (3) benutzt wurde, zu widersprechen. Man hat jedoch zu bedenken, daß Wasserstoff zweiatomig ist im Gegensatz zu den von L. und E. Bloch u. a. untersuchten einatomigen Gasen und Dämpfen. Deshalb kann man in diesem Fall die genannte Theorie nicht ohne weiteres anwenden. Ähnliche Komplikationen treten, wie ich fand, auch beim Stickstoff auf.

Das Verhalten des Wasserstoffs läßt sich nun leicht erklären, da, wie durch Wood bekannt, an Glaswänden sich etwa gebildete Wasserstoffatome durch katalytische Wirkung sofort wieder zu Molekülen vereinigen. An der Rohrwand wird daher immer das Viellinienspektrum stark, das Balmerspektrum schwach sein. Der rote und der blaue Ring, in denen das Balmerspektrum vorherrscht, muß sich daher von innen her ansetzen. Wenn die drei Ringe einmal da sind, wandern sie auch hier beim Wasserstoff entsprechend der Theorie mit zunehmender Anregung nach innen.

Während bei schwacher Anregung die Unterschiede in den verschiedenen Aufnahmeserien nicht sehr groß sind, bestehen ganz erhebliche Unterschiede in der Größe der zur Erzeugung des beschriebenen Systems von drei verschiedenfarbigen Ringen nötigen Anregung. Ohne Kühlung der Röhre mit flüssiger Luft tritt es schon bei einem Druck von 1,2—1,5 mm Hg und 20 mm Funkenlänge auf, während es bei Kühlung mit flüssiger Luft erst bei etwa 0,3 mm auftritt, also erst bei einer erheblich größeren Anregung. Kleinere aber doch merkliche Unterschiede in bezug auf diesen Punkt bestehen zwischen den verschiedenen Röhren und auch bemerkenswerterweise zwischen ausgeheizter und nicht ausgeheizter Röhre. Bei letzterer tritt es im allgemeinen leichter auf. Die Verhältnisse werden noch dadurch kompliziert, daß auch die Dauer des Betriebes einer Röhre von Einfluß ist. Ich will deshalb hier nicht näher darauf eingehen. Jedenfalls aber scheint die Beschaffenheit der Wände von bedeutendem Einfluß zu sein. Es ist wohl kaum anzunehmen, daß die schwierigere Anregbarkeit bei gekühlter Röhre dadurch zu erklären ist, daß die Moleküle sich in diesem Fall wirklich im Grundzustand befinden, während sie bei gewöhnlicher Temperatur Schwingungsenergie besitzen.

Im günstigsten Fall konnten einmal sogar schon bei 2 mm Hg die drei Ringe erhalten werden, während Robertson (9) überhaupt nur zwischen 0,3 und 0,1 mm Ringentladungen beobachtete. Daß ich schon bei so verhältnismäßig hohen Drucken alle drei Ringe erhielt, liegt an der Größe der verwendeten Funkenstrecke.

Eine besondere Entladungsform zeigte sich nach längerem Betrieb der Quarzröhre. Es trat ziemlich plötzlich ein Farbumschlag ein: die vorher vorhandenen drei verschiedenfarbigen Ringe, die in der Quarzröhre viel verschwommener waren als in den Glasröhren, verwandelten sich in zwei ziemlich scharf begrenzte Ringe, einen äußeren weißen und einen inneren ziegelroten. Die Farbe war deutlich anders als die des Dreiringsystems. Diese Entladungsform steht offenbar in Zusammenhang mit dem „white stage“ von Wood (15) (vgl. Teil II), da sicher dieselbe Wasserdampffreiheit wie bei Wood erzielt war, denn die Wasserbanden, die sonst immer außer bei Kühlung mit flüssiger Luft stark auftraten, fehlten trotz langer Belichtung vollkommen, und da außerdem wie bei Wood die Siliciumlinien, die sonst fehlten, sehr stark auftraten (die Linie λ 2880 war, trotzdem nur der 20. Teil des Lichtes in diesem Gebiet von dem benutzten Silberspiegel reflektiert wurde, fast ebenso stark wie H_α) und die Röhre sichtbar angegriffen wurde. Bemerkenswert ist vielleicht noch, daß durch kräftiges Ausheizen der „white stage“, der, wenn er einmal auftrat, schwer wieder zu beseitigen war, völlig beseitigt wurde. Vielleicht hängt dies mit dem von Rayleigh (8) gefundenen Umstand zusammen, daß Quarzglas bei Erhitzen sehr viel Wasser abgibt.

Bei Zusatz von Sauerstoff trat durch die Entladung naturgemäß immer eine starke Druckabnahme infolge Wasserbildung¹) ein, so daß es schwierig war, die Entladung längere Zeit aufrecht zu erhalten. Dies war eher möglich, wenn bei Kühlung

---

1) Diese Wasserbildung wird auch angezeigt durch das Auftreten der Wasserbanden und durch das Fehlen von Sauerstofflinien oder -banden.

der ganzen Röhre mit flüssiger Luft zunächst mehrfach Sauerstoff zugesetzt und die Entladung hindurchgeschickt wurde, so daß sich eine Eisschicht bildete. Wurde nunmehr frischer Wasserstoff zugelassen (ohne O_2), so sah bei höheren Drucken und kleinen Funkenlängen die Entladung wie oben aus. Bei niedrigeren Drucken ($< 0,2$ mm) und größeren Funkenlängen jedoch war ebenso wie bei bloßem Sauerstoffzusatz ohne Kühlung mit flüssiger Luft die ganze Röhre von einem sehr intensiven weißen Leuchten erfüllt, das in der Mitte etwas bläulich war. Dieses weiße Leuchten blieb bis zu den niedrigsten Drucken fast unverändert. In diesem weißen Leuchten war die Balmerserie besonders intensiv und rein (vgl. Teil II). Merkwürdig und im Gegensatz zu obigem ist die Beobachtung einer starken Druckzunahme (etwa von 0,05 auf 0,2 mm) bei Wegnahme der Kühlung trotz Entladungsdurchganges.

In der Quarzröhre trat bei allen Entladungsbedingungen eine mehr oder weniger helle, blaue Fluoreszenz der ganzen Röhre auf. (Bei den Glasröhren war im allgemeinen keine zu sehen, nur manchmal eine grüne.) Diese Quarzfluoreszenz war besonders stark, wenn die drei verschiedenfarbigen Ringe auftraten. Sehr merkwürdig ist nun, daß dieses blaue Quarzleuchten im Gegensatz zu der gewöhnlichen Kathodenstrahlfluoreszenz auch nach Ausschalten der Entladung noch eine Zeitlang (bis zu einer halben Stunde) vorhanden blieb. Bei guter Adaptation der Augen beobachtete ich es einmal, nachdem die Röhre in flüssiger Luft gewesen war und dabei an der Wandung eine Eisschicht gebildet worden war (vgl. oben), sogar noch über eine Stunde nach dem Ausschalten verhältnismäßig hell. Durch schwaches Erwärmen wurde dabei diese Phosphoreszenz wesentlich verstärkt, ähnlich dem Lenardschen Ausleuchten der Phosphore. Das Wasser scheint also auch hier eine gewisse Rolle zu spielen. Wurde nun der Druck so weit erniedrigt, daß keine sichtbare Entladung mehr auftrat (etwa 0,005—0,001 mm Hg), so war doch noch eine Fluoreszenz vorhanden, und zwar war sie besonders verstärkt in der Mitte der Verschlußplatten der Quarzröhre. Diese hellen Fluoreszenzflecken konnten im Gegensatz zu der allgemeinen Fluoreszenz durch einen in die Nähe gebrachten Magneten abgelenkt werden. Dadurch erwiesen sie sich als Kathodenstrahlen, die von der

Röhrenmitte ausgingen. Ihre Beschleunigung konnten diese Kathodenstrahlen nur durch die Spannungsdifferenz an den Enden der Spule erhalten haben. Durch die magnetischen Wirkungen der Spule waren sie in die Röhrenachse konzentriert. Das Spektrum der Fluoreszenzflecken auf den Verschlußplatten wurde mit dem oben genannten lichtstarken Spektrographen aufgenommen. Es war kontinuierlich und erstreckte sich etwa von H_β bis H_γ mit einem Maximum in der Mitte.

Durch das bisher wohl noch nicht beobachtete Auftreten von axialen Kathodenstrahlen in der elektrodenlosen Ringentladung wurde ich dazu geführt, auch eine andere Erscheinung, die ebenfalls m. W. bisher in der Literatur noch nicht erwähnt wurde, als hierher gehörig zu betrachten, da ich andere Erklärungen hierfür nicht gefunden habe. Bei gewissen Entladungsbedingungen nämlich (in Wasserstoff z. B. bei mittlerer Anregung, wenn nur ein rötlichweißer Ring vorhanden ist, aber auch bei Stickstoff und Quecksilber) zeigt sich in der Achse der Röhre bzw. Spule ein dünner, heller Faden von etwa derselben Farbe und demselben Spektrum wie der Ringstrom. Es ist zum mindesten sehr wohl denkbar, daß es sich auch hier um die Wirkung der axial verlaufenden Kathodenstrahlen handelt, die bei den höheren Drucken das Gas ebenso wie die Elektronen im Ringstrom zu sichtbarem Leuchten erregen. Daß gleichzeitig keine verstärkte Fluoreszenz in der Mitte der Verschlußplatten sichtbar war, ist wohl dadurch zu erklären, daß sie durch die helle Ringentladung überstrahlt war.

Bei Drucken, die noch niedriger als $^1/_{1000}$ mm waren, verschwanden die verstärkten Fluoreszenzflecken auf den Verschlußplatten wieder. Es blieb aber eine allgemeine Fluoreszenz des Quarzes (diese war auch, wenn auch viel schwächer, in den Glasröhren vorhanden), also auch Entladungsdurchgang, selbst bei den niedrigsten Drucken, die mit der rotierenden Quecksilberpumpe erzielt werden konnten. Die Kathodenstrahlen konnten in anderen Gasen nicht beobachtet werden, weil bei diesen bei $^1/_{1000}$ mm Hg-Druck noch sichtbare Entladungen vorhanden waren. Wenn keine solchen mehr hindurchgingen, was erst bei etwa $^5/_{10000}$ mm Hg eintrat, war hier ebenfalls noch die Quarzfluoreszenz vorhanden. Trotz der Lichtschwäche dieser Erscheinung konnte ein Spektrogramm derselben erhalten werden, welches die Siliciumlinien λ 4131/28 und λ 3906 zeigte. Das steht in Einklang mit einer Beobachtung von **Robertson**(10), der bei Anwesenheit fester Metalle, z. B. Zink, Cadmium u. a., in der elektrodenlosen Ringentladung das Auftreten von Spektrallinien derselben beobachtete. Dementsprechend trat auch bei dem „white stage" die Fluoreszenz und das Nachleuchten auf, wenn auch nicht so stark und nicht mit der blauen Farbe wie vorher, sondern weißlicher.

Es scheint so, als ob sich hier zwei Nachleuchterscheinungen überlagern, die eine mit der Anwesenheit von H_2O zusammenhängend (vgl. oben), die andere wesentlich durch das Vorhandensein von Si bedingt. Weitere Aufklärung kann hier nur eine eingehendere spektroskopische Untersuchung geben, die aber wegen des nötigen großen Zeitaufwandes infolge der Lichtschwäche der Erscheinungen vorläufig zurückgestellt wurde.

Im Zusammenhang mit dem oben Erörterten steht eine Arbeit von J. J. **Thomson** (13), der in elektrodenlosen Glasröhren ebenso wie ich, wenn keine sichtbare Entladung mehr durchging, eine Fluoreszenz beobachtete (Nachleuchten hat er nicht beobachtet). Da er keine magnetische Ablenkung fand, schloß er, daß die Fluoreszenz durch eine sehr kurzwelllige Strahlung hervorgerufen wird, deren Anwesenheit er festgestellt hatte. Die Diskrepanz der Beobachtung von **Thomson** und der meinen rührt zum Teil wohl her von dem Unterschied in der speziellen Form der Anordnungen, ferner von der Größe der von mir benutzten Funkenstrecke und schließlich vielleicht auch daher, daß ich im Gegensatz zu **Thomson** eine Quarzröhre benutzte. Quarz scheint jedenfalls eine viel größere Empfindlichkeit für Kathodenstrahlen zu haben als Glas. Ob die Fluoreszenz, die dann noch sichtbar ist, wenn kein definierter Kathodenstrahl mehr vorhanden ist, durch aufprallende Elektronen oder durch kurzwellige Strahlung hervorgerufen wird, scheint mir noch nicht entschieden. Das beobachtete Auftreten der Si-Linien unter diesen Umständen kann vielleicht zu einer dritten richtigeren Erklärung führen.

Schließlich sei noch einer Erscheinung Erwähnung getan, die immer dann auftritt, wenn die Mitte der Röhre von dem blauen Leuchten ausgefüllt ist oder bei noch niedrigeren Drucken bzw. größerer Funkenlänge. Es bildet sich dann über dem Ringstrom ein ziemlich heller, blauer, abgestumpfter Kegel aus. Die Grenze ist außer bei sehr niedrigem Druck ziemlich scharf. Bei niedrigem Druck ist die Farbe rötlich wie die Farbe der Entladung bei diesem Zustand. Ob dies dasselbe ist, was J. J. Thomson (13) gefunden hat, vermag ich nicht zu entscheiden, da er keine nähere Beschreibung gibt. Es scheint mir jedoch unwahrscheinlich, da er den blauen Zustand im Wasserstoff nicht beobachtet hat, sondern nur den rosafarbenen und den roten. Ich möchte glauben, daß es sich hier in Analogie zu den oben beschriebenen Kathodenstrahlen um H^+-Kanalstrahlen handelt. Die Protonen haben ja wie die Elektronen eine sehr große Weglänge. Eine weitgehende Bestätigung dieser Auffassung liefern die spektroskopischen Ergebnisse im Teil II. Jedenfalls kann es sich nicht um ein Leuchten handeln, das durch die ja auch vorhandenen Kathodenstrahlen angeregt ist, denn der Kegel wird nicht wie diese durch einen Magneten abgelenkt. Vielleicht besteht ein Zusammenhang dieser Erscheinung mit den ganz kürzlich von Goldstein (5) gefundenen „sekundären Magnetkanalstrahlen“, die allerdings in Röhren mit Elektroden beobachtet wurden.

D. Zusammenfassung

Nach einer Beschreibung der benutzten Anordnung werden die bei verschiedenen Drucken und Funkenlängen beobachteten Erscheinungen in der elektrodenlosen Ringentladung in Wasserstoff eingehend beschrieben. Unter gewissen Bedingungen treten gleichzeitig drei verschiedenfarbige Ringe auf, die sehr lichtstark sind. Dabei ist eine auch sonst vorhandene Fluoreszenz der benutzten Quarzröhre besonders stark. Es wird gefunden, daß dieselbe bis zu einer Stunde nachleuchtet. Auf den Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Anwesenheit von Wasserdampf und dem Auftreten von Siliciumlinien wird hingewiesen. Schließlich wird über das Auftreten axialer Kathoden- und Kanalstrahlen in der elektrodenlosen Ringentladung berichtet.

Der Zeisssche Spektrokomparator, mit dem die Ausmessung und der Vergleich der spektrographischen Aufnahmen erfolgte, wurde dem Institut von der Helmholtz-Gesellschaft

zur Verfügung gestellt, wofür ihr auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Ferner möchte ich der Studienstiftung des deutschen Volkes, die mir mein Studium überhaupt erst ermöglichte, dafür meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. H. **Rau**, danke ich aufs herzlichste für die dauernde Förderung und Anregung und das ständige Interesse sowie für die Großzügigkeit, mit der er mir die Mittel des Institutes für diese Arbeit zur Verfügung stellte.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, September 1927.

Literaturverzeichnis

1) L. u. E. **Bloch**, Journ. de Phys. 4. S. 333. 1923.

2) L. u. E. **Bloch** u. G. **Déjardin**, Ann. de Phys. (10) 2. S. 461. 1924.

3) L. u. E. **Bloch** u. G. **Déjardin**, Journ. de Phys. 7. S. 129. 1926.

4) P. D. **Foote** u. A. **Ruark**, Nature 114. S. 750. 1924.

5) E. **Goldstein**, Ztschr. f. Phys. 42. S. 276. 1927.

6) J. **Masson**, Nature 92. S. 503. 1914.

7) G. **Mierdel**, Phys. Ztschr. 25. S. 240. 1924.

8) Lord **Rayleigh**, Proc. Optical Convention 1926 S. 41 (Phys. Ber. 8. S. 985).

9) J. K. **Robertson**, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 16. S. 151. 1922.

10) J. K. **Robertson**, Phil. Mag. (7) 1. S. 752. 1926.

11) R. D. **Rusk**, Phys. Rev. (2) 29. S. 213. 1927.

12) M. **Schlesinger**, Ztschr. f. Phys. 39. S. 215. 1926.

13) J. J. **Thomson**, Phil. Mag. (7) 2. S. 674. 1926.

14) R. **Wachsmuth** u. B. **Winawer**, Ann. d. Phys. 42. S. 585. 1913.

15) R. W. **Wood**, Phil. Mag. (6) 42. S. 729. 1921.

2. *Über die Spektren des Wasserstoffs (nach Versuchen mit der elektrodenlosen Ringentladung);*

von Gerhard Herzberg

(zum Teil nach gemeinsamen Versuchen mit M. Blumenthal)[1]

(Hierzu Tafel XIII bis XV)

Nachdem in einer vorhergehenden Arbeit[2] die mannigfachen Erscheinungen, die bei der elektrodenlosen Ringentladung in Wasserstoff beobachtet wurden, beschrieben worden sind, sollen nun die spektroskopischen Ergebnisse dieser Untersuchungen gesondert behandelt werden. Bezüglich der benutzten Anordnung und vor allem bezüglich der erheblichen Vorteile, die die elektrodenlose Ringentladung bei der Untersuchung der Spektren des Wasserstoffs bietet, sei auf Teil I verwiesen.

A. Das Balmerspektrum

1. Das Balmerspektrum unter den verschiedenen Entladungsbedingungen

Bei geringer Anregung (hoher Druck oder kleine Funkenlänge) treten nur die ersten 3—5 Glieder der Balmerserie auf in ungefähr derselben Intensität wie die stärksten Viellinien λ 4634, 4580, 4205 und 4177, manchmal aber auch, bei hohem Druck, erheblich schwächer als diese. Diese Tatsache scheint mir zum wenigsten dadurch verursacht, daß bei hohem Druck die Anzahl der Zusammenstöße, die zu einer Rekombination der Atome führen, sehr groß ist, sondern vor allem dadurch, daß bei den betreffenden Drucken und Spannungen die Elektronen, die die Entladung aufrechterhalten, nach Durchlaufen ihrer freien Weglänge nicht die zur Dissoziation eines Moleküls notwendige kinetische Energie erlangt haben. — Nach den Untersuchungen mit der Elektronenstoßmethode von v. Keussler(25), Hughes und Skellett(24) u. a. treten ja Atome erst auf, wenn das Molekül bis zu einem gewissen Betrag angeregt ist. — Diese Erklärung wird bestärkt dadurch, daß der Übergang von der weißlichen Entladung zu dem hellen System von drei Ringen (vgl. I) sehr scharf erfolgt und daß der weiße Zustand auch bei niedrigem Druck und entsprechend niedriger Funkenlänge zu erhalten war, während umgekehrt das Dreiringsystem, in dem die Atomlinien sehr stark sind (s. w. u.) auch bei verhältnismäßig hohem Druck auftrat (s. u.). Andererseits ist zur Aufrechterhaltung der Entladung natürlich Ionisierung erforderlich, d. h. es sind H_2^+-Ionen in großer Zahl anwesend. Diese zerfallen aber nach Smyth(55) und Hogness und Lunn(20) mit einer freien Weglänge, die etwa 15mal kleiner ist als die gaskinetische, z. T. [vgl. (7)] in Atome und Atomionen. Es fragt sich, ob das schwache Auftreten der Balmerlinien durch Anregung der so entstandenen Atome oder durch Wiedervereinigung der Atomionen mit Elektronen erfolgt. Letzteres ist jedenfalls recht unwahrscheinlich, da sowohl die Zahl der Ionen wie die der Elektronen klein ist. Noch unwahrscheinlicher ist eine direkte Anregung der gebildeten Atome, denn nur ein sehr kleiner Teil der Elektronen besitzt die hierzu nötige Energie, da es sich ja um sehr schwache Anregung handeln soll. Es bleibt die geringe Möglichkeit einer Anregung durch Stöße zweiter Art mit angeregten Molekülen. Noch auf eine zweite ganz andere Art kann die Emission der Balmerlinien hervorgerufen werden, wie Blackett und Franck(2) und Lowe(31) gezeigt haben: Es kann in einem Elementarakt ein Wasserstoffmolekül in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom zerlegt werden. In dieser Weise wird jedoch der Vorgang unter den betrachteten Verhältnissen ebenso wie der der Ionisation eines Wasserstoffmoleküls in einem Elementarakt nur selten auftreten, wenn, wie bei der geringsten Anregung jedenfalls anzunehmen ist, die mittlere freie Weglänge der Elektronen so klein ist, daß im allgemeinen ein Elektron zwischen zwei Stößen nicht die hierzu nötige Geschwindigkeit erlangen kann. Wohl aber kann natürlich auch dieser Vorgang, wie der der Ionisation, in Stufen, durch Häufungseffekte vor sich gehen.

---

[1] Vgl. Diss. Gießen 1927.

[2] Ann. d. Phys. 84. S. 553. 1927, im folgenden mit I zitiert.

Wenn die Anregung so stark geworden ist, daß der genannte Vorgang in einer Stufe vor sich geht, wird natürlich auch eine Anregung der gebildeten Atome möglich sein. Infolgedessen werden die Balmerlinien in Übereinstimmung mit der Beobachtung relativ zu den Viellinien stärker. Hierdurch ist besonders der rötlich-weiße Ring gekennzeichnet, der bei steigender Anregung vor dem Auftreten der drei verschiedenfarbigen Ringe erscheint (vgl. I, S. 557).

Wenn schließlich die Anregung so groß ist, daß sowohl Anregung wie Ionisierung des Moleküls und des Atoms in einem Elementarakt in größerem Maße stattfinden kann, so werden die Balmerlinien stark und in großer Zahl auftreten, wie es das Spektrogramm der drei verschiedenfarbigen Ringe tatsächlich auch zeigt. Die Entladung ist dabei so lichtstark, daß selbst mit dem nicht sonderlich lichtstarken Quarzspektrographen (vgl. I) (Öffnungsverhältnis 1 : 10) in einer Minute etwa 10 Balmerlinien erhalten werden konnten. Mit dem während des ersten Teiles der Untersuchungen benutzten lichtstarken Glasspektrographen (vgl. I) konnten infolge der geringen Dispersion nur 15—16 Balmerlinien getrennt werden, die dafür aber schon bei 5—10 Min. Belichtung erschienen (über die Anzahl bei größerer Dispersion vgl. Abschnitt 2).

Entsprechend der Tatsache, daß die drei Ringe schon bei Drucken zwischen 1,5 bis 2 mm erhalten wurden, zeigten die Spektrogramme schon bei diesen Drucken 15—16 Balmerlinien. Früher glaubte man ja, man müßte, um mehr Glieder der Balmerserie zu erhalten, entsprechend dem Zustand kosmischer Objekte, bei denen man bekanntlich bis zu 31 Glieder beobachtet hat, sehr niedrige Drucke verwenden, da sich sonst die den höheren Zuständen entsprechenden Elektronenbahnen nicht ausbilden könnten, so Whiddington (61). Dem widersprachen schon die Untersuchungen von Merton und Nicholson (40), die in Helium bei hohem Druck, das mit etwas Wasserstoff verunreinigt war, die Balmerlinien bis zur 12. beobachteten. Franck (9) hat gezeigt, daß dies nicht im Widerspruch mit dem Bohrschen Atommodell steht, da die Felder der Atome, die sich innerhalb der Bahn des Elektrons befinden, da sie sehr schnell abfallen, dieses nicht beeinflussen. Dies gilt besonders für das Heliumatom, dessen Elektronenschale ja abgeschlossen ist. Es scheint mir deshalb wesentlich, daß nunmehr gezeigt ist, daß auch in reinem Wasserstoff bei hohem Druck sich die höheren Quantenbahnen ausbilden können. Die von Wood (63) in Natriumdampf bei hohem Druck gefundenen 50 Linien der Hauptserie in Absorption scheinen mir in dieser Hinsicht nicht so beweiskräftig, eben weil es sich um Absorption handelt und in diesem Fall die äußeren Quantenbahnen mit größerer Wahrscheinlichkeit nur äußerst kurze Zeit ausgebildet sein brauchen.

Die große Balmerlinienzahl, die mühelos erzielt wurde, steht im Gegensatz zu allen in I besprochenen früheren Untersuchungen des Wasserstoffs in der elektrodenlosen Ringentladung, bei denen nur wenige Glieder erhalten wurden. An der geringen Lichtstärke der bei diesen früheren Untersuchungen benutzten Spektrographen dürfte es schwerlich gelegen haben, da der von mir benutzte Quarzspektrograph ebenfalls recht lichtschwach war und da, wenn so kurz belichtet wurde, daß nur soviel Balmerlinien auftraten wie in den zitierten Arbeiten, Viellinien im Gegensatz zu diesen auf dem Spektrogramm überhaupt nicht vorhanden waren, ein Ergebnis, das sich schon bei den Vorversuchen sofort ergab. Ebensowenig kann es jedoch an der Größe der benutzten Funkenstrecke gelegen haben, weil ich bei passendem Druck selbst bei sehr kleiner Funkenlänge (3 mm) die große Balmerlinienzahl erhielt. Als Ursache der Diskrepanz bleibt also wohl nur die spezielle Wahl der benutzten Anordnung (vgl. I) und der Entladungsbedingungen.

Das erhaltene Ergebnis steht jedoch in Übereinstimmung mit der Erwartung von Wood (67), daß die Bedingungen zur Erzeugung des Balmerspektrums in der elektrodenlosen Entladung besonders günstig sind, gerade wegen der Freiheit von Elektroden, die die Wiedervereinigung von atomarem Wasserstoff katalytisch beschleunigen (66).

Wenn auch, wie schon in I erwähnt, der scharfen Trennung der drei Ringe im Spektrogramm keine so deutliche entspricht[1], so tritt doch folgendes klar hervor (vgl. Fig. 1, Taf. XIII): mit zunehmender Gliednummer verschiebt sich das Intensitätsmaximum der Balmerlinien vom Rande der Röhre an die Stelle, an der sich der blaue Ring befindet. Wenn der blaue Ring fast oder ganz die Mitte der Röhre ausfüllt, wie es bei der reproduzierten Aufnahme der Fall war, ist H_α am Rande sehr stark (daher die rosa und rote Farbe der beiden äußeren Ringe), während es in der Mitte an Intensität H_β nachsteht (s. w. u.). Häufig ist auch noch H_β am Rande verstärkt, während H_γ durch den ganzen Röhrendurchmesser hindurch gleiche Intensität hat. Bei den weiteren Gliedern nimmt die Intensität am Rande rasch ab, so daß von den letzten nur noch schwache Punkte in der Mitte zu sehen sind. Eine Ausnahme scheinen die 6. und 8. Balmerlinie zu bilden. Fast bei der gleichen Wellenlänge liegen jedoch ziemlich intensive Viellinien, die dies hervorrufen.

---

[1] Verstärkend in dieser Hinsicht wirkt offenbar die Tatsache, daß die Abbildung des Ringes, der immerhin eine Tiefe von 6—8 cm hat, auf den Spalt nicht in Parallel-, sondern in Zentralprojektion erfolgt.

Das Viellinienspektrum tritt ja, wie die Aufnahme zeigt, am Rande der Röhre relativ stark auf und bedingt so offenbar z. T. die rötlich-weiße Farbe der Randzone. Gleichzeitig bildet es einen Beweis für die katalytische Wirkung der Wandung (vgl. I, S. 558), denn die relative Intensität der Viellinien im Verhältnis zu den Balmerlinien nimmt nach der Mitte zu sehr stark ab, d. h. hier im Bereich des roten und vor allem des blauen Ringes ist ein sehr großer Prozentsatz atomarer Wasserstoff vorhanden. Am Rande treten bei diesem Zustand nur die ersten Glieder der Balmerserie in beträchtlicher Intensität auf[1]) wie bei dem Zustand, bei dem der rote und der blaue Ring noch fehlt, allerdings wesentlich stärker. Maßgebend hierfür wird der oben beschriebene Vorgang der Zerlegung eines H_2-Moleküls in ein unangeregtes und ein angeregtes Atom in einem Elementarakt und die direkte Anregung der gebildeten Atome sein. Der letztere Vorgang wird weiter zur Mitte hin allein noch in Betracht kommen, da hier kaum noch Moleküle vorhanden sind. Der erstere Vorgang ist aber am Rande jedenfalls notwendig vorhanden zur Erzeugung des atomaren Wasserstoffs überhaupt. Wie weit dabei die vielfach, neuerdings wieder durch **Hughes** und **Skellett** (24) beobachtete

---

[1]) Das spricht übrigens dafür, daß der Vorgang der Zerlegung der gebildeten H_2^+-Ionen (s. o.) und der darauffolgenden Wiedervereinigung der so entstandenen Atomionen mit Elektronen keine große Rolle spielt.

Zerlegung von Wasserstoffmolekülen in je zwei unangeregte Atome durch Elektronenstoß mitspielt, läßt sich natürlich kaum entscheiden.

Da nach der einfachen Theorie der elektrodenlosen Ringentladung (vgl. I) die elektrische Feldstärke in der Röhre von der Mitte bis zum Rande von Null bis zu einem mit der Funkenspannung proportionalen Wert zunimmt, kann in einem gewissen Bereich in der Mitte der Röhre keine Anregung der gebildeten Atome stattfinden. Trotzdem ist unter Umständen die Mitte schon bei verhältnismäßig hohem Druck von dem mehrfach erwähnten blauen Leuchten, in dem fast ausschließlich die Balmerserie vorhanden ist, ganz ausgefüllt. Ich vermute deshalb, und diese Vermutung wird weiter unten eine Reihe weiterer Bestätigungen finden, daß es sich hier deshalb gar nicht um ein Anregungsleuchten, sondern um ein Wiedervereinigungsleuchten der in den beiden äußeren Ringen gebildeten Atomionen und Elektronen handelt, die ja eine sehr große freie Weglänge haben und infolgedessen leicht vor ihrer Rekombination in Gebiete hineindiffundieren können, in denen keine Anregung mehr stattfinden kann.

Der in I (S. 562) beschriebene blaue Kegel, der sich unter Umständen über dem eigentlichen Ringstrom zeigt, wurde ebenfalls von der Seite her spektrographiert. Das Spektrum ist identisch mit dem des blauen Leuchtens in der Mitte der Röhre, nur scheinen die Wasserbanden etwas schwächer zu sein.

Im Zusammenhang mit der in I (S. 559) erwähnten Tatsache, daß in der Quarzröhre die drei Ringe viel verschwommener waren als in den Glasröhren, steht, daß hier das Viellinienspektrum relativ zu den Balmerlinien von vornherein erheblich schwächer war. Die katalytische Wirkung des Quarzes ist also erheblich geringer als die des Glases. Dies ist möglicherweise eine Folge des natürlichen Wassergehaltes des Quarzglases (vgl. I). Wasserdampf vermindert ja nach Wood (66) (s. w. u.) die katalytische Wirkung der Wandungen. Vorhanden ist sie aber zweifellos auch noch, denn sonst könnte nicht das System von drei Ringen in derselben Weise auftreten wie bei Glas.

Im „white stage“ (vgl. I, S. 559) dagegen ist diese Wirkung nicht mehr vorhanden, das Viellinienspektrum ist wie Fig. 2, Taf. XII zeigt, verhältnismäßig stark.[1]) Nichtsdestoweniger sind die Balmerlinien doch noch recht stark und zahlreich (auf dem Original bis zur 13.). Wegen der verstärkten katalytischen Wirkung der Wandung ist der oben beschriebene Effekt, daß sich das Intensitätsmaximum der Balmerserie mit wachsender Gliednummer nach der Mitte der Entladungsröhre verschiebt, die übrigens in diesem Falle dem Auge dunkel erschien, hier besonders ausgeprägt.

Wood (64, 65) dagegen beobachtet beim Auftreten des „white stage" in der nach ihm benannten Röhre eine fast völlige Zurückdrängung der Balmerserie trotz starken Stromes. Er glaubt deshalb, daß bei völliger Freiheit von Wasserdampf eine Spaltung des Wasserstoffmoleküls nur sehr schwer möglich ist. Ähnlich meinen Paschen und Back (46) und Merton (37), daß in ganz reinem Wasserstoff die Balmerserie stark zurückgedrängt würde. Da auf meinen Aufnahmen im Falle des „white stage" die Wasserbanden und andere Verunreinigungen trotz langer Belichtung vollkommen fehlen, scheint mir, können auch ohne Wasserdampf und ohne sonstige Verunreinigungen die Balmerlinien stark auftreten, kann auch ohne diese eine Spaltung der Wasserstoffmoleküle ohne weiteres stattfinden; nur treten dann eben die Viellinien und das Kontinuum nicht zurück. Außerdem bedingt natürlich das starke Auftreten der Siliciumlinien und die dauernde Neuaufspaltung der Moleküle einen erheblichen Energieverlust. Daß Wood das Auftreten der Balmerlinien bei so trockenem Wasserstoff nicht beobachtete, dürfte daran liegen, daß er sehr viel engere Röhren benutzte, so daß die katalytische Wirkung der Wände alles andere überwog.

Bei niedrigeren Drucken $< 0{,}1$ mm, d. h. bei stärkerer Anregung, wenn die ganze Röhre von rosa Leuchten erfüllt ist (vgl. I, S. 557), tritt das Balmerspektrum gewöhnlich wieder gegenüber dem Viellinienspektrum zurück. Das ist einfach dadurch zu erklären, daß infolge der größeren freien Weglänge sehr häufig Zusammenstöße mit der Wand stattfinden, die, wie gesagt, die Rekombination der Atome zu Molekülen katalytisch

---

1) Das Spektrogramm zeigt außerdem sehr stark die Siliciumlinien (vgl. I, S. 559).

befördert. In den Glasröhren ging dies so weit, daß schließlich wiederum wie bei sehr schwacher Anregung nur die drei ersten Balmerlinien mit etwa der Intensität der stärksten Viellinien auftraten, jetzt natürlich über den ganzen Querschnitt von gleicher Intensität, da die Entladung nicht mehr ringförmig ist. Unter diesen Umständen ist sicher das schwache Auftreten der ersten Balmerlinien nach **Blackett** und **Franck** (2) nur auf den mehrfach erwähnten Vorgang der Spaltung eines Wasserstoffmoleküls in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom in einem Elementarakt zurückzuführen.

Im Gegensatz hierzu traten in der Quarzröhre entsprechend der geringeren katalytischen Wirkung die Balmerlinien bis zu den niedrigsten Drucken in großer Zahl auf, während gleichzeitig allerdings auch hier das Viellinienspektrum an Intensität beträchtlich zunahm. Wenn jedoch durch Eintreten des „white stage" die katalytische Wirkung sehr verstärkt war, traten auch hier wie in den Glasröhren die Balmerlinien stark zurück.

2. Reinheit und Ausdehnung der Balmerserie

Die bisher dargestellten Ergebnisse berechtigten zu der Hoffnung, die Balmerlinien in noch größerer Reinheit und noch größerer Anzahl zu erhalten. In dem blauen der drei Ringe der Entladung war ja schon das Balmerspektrum in besonderer Reinheit erhalten worden (vgl. oben). In der Quarzröhre waren auch am Rande Viellinien und Kontinuum relativ schwach, so daß ein störendes Übergreifen in die Mitte kaum stattfand. Um dieses noch weiter zu vermindern, wurde ein Entladungszustand gewählt, bei dem der blaue Ring gerade bis zur Mitte reichte, so daß der von dem blauen Leuchten erfüllte Bereich möglichst groß war. Es wurden dann Aufnahmen erhalten, bei denen die Mitte des Spektrogramms trotz langer Belichtungen vollkommen frei von allen Viellinien und vom gewöhnlichen Wasserstoffkontinuum war. Wie erwähnt, konnten mit dem lichtstarken Glasspektrographen (vgl. I) infolge der geringen Dispersion nur etwa 18 Linien getrennt werden. Mit der kurzen Brennweite des Quarzspektrographen konnten schließlich 20 Linien erhalten werden. Erst wenn so lange belichtet wurde, daß 18—20 Balmerlinien in der Mitte des Spektrogramms erschienen, traten auch in der Mitte die stärksten Viellinien ganz schwach auf. Weitere Glieder der Balmerserie konnten mit der kurzen Brennweite trotz langer Belichtungen nicht erhalten werden und zwar anscheinend nur deshalb nicht, weil das Balmerserien-Grenzkontinuum ein beträchtliches Stück in die Serie hereinreicht, wodurch die letzten Balmerlinien überdeckt werden (vgl. weiter unten). Bei größerer Dispersion war daher noch eine größere Anzahl von Balmerlinien zu erwarten. Ich habe daher auch noch mit der langen Brennweite des Steinheilschen Quarzspektrographen eine Reihe von Aufnahmen gemacht und konnte in der Tat auf diese Weise die Balmerserie bis zum 28. Glied ausdehnen. Hier scheint wiederum die Grenze bei der benutzten Dispersion zu liegen. Die Aufnahme ist in Fig. 3, Taf. XIII reproduziert.[1]) Bei der langen Belichtung sind natürlich die Viellinien und das Kontinuum am Rande ziemlich stark. Es ist aber zu bemerken, daß wenn unter denselben Bedingungen nur so lange belichtet wird, daß nur etwa 10 Balmerlinien auftreten, Viellinien und Kontinuum auch am Rande noch nicht vorhanden sind.

Es fragte sich nun, ob es nicht möglich war, diese Reinheit der Balmerserie nicht nur in einem Teil, sondern im ganzen Querschnitt der Röhre zu erhalten. Zu diesem Zwecke mußte der schon oben bezeichnete Grund für das Auftreten des Viellinienspektrums und Kontinuums am Rande, die katalytische Wirkung der Glas- bzw. Quarzwand beseitigt werden. Dies geschieht nach Wood (64—67) durch „Vergiftung" des Katalysators durch Wasserdampf, was durch Sauerstoffzusatz und Eisschichtbildung durch Kühlung mit flüssiger Luft (vgl. I) gemacht wurde. Bei Drucken oberhalb 0,2 mm trat durch die Bildung der Eisschicht [vgl. Mc Lennan u. Shrum (35)] keine wesentliche Änderung ein. Das spricht dafür, daß auch ohne Vermittlung der Rohrwand eine Rekombination der Atome zu Molekülen eventuell durch Dreierstöße stattfinden kann [vgl. Blackett u. Franck (2)]. Bei niedrigen Drucken jedoch, wenn der in I beschriebene Farbumschlag eintrat, erfolgte eine ganz bedeutende weitere Reduktion des Viellinienspektrums und Kontinuums, so daß man fast von einer Beseitigung derselben sprechen kann. Ähnlich wie Wood (67) eine Zunahme der relativen Intensität der Balmerserie mit steigender Stromstärke beobachtete, nahm bei meinen Aufnahmen die Reinheit der Balmerserie mit steigender Funkenspannung noch weiter zu. Dieser Effekt tritt jedoch nicht nur bei den zuletzt beschriebenen Aufnahmen auf, sondern ist durchweg auch bei den vorher erwähnten zu bemerken. Die Unterschiede sind nur natürlich nicht so groß wie die zwischen Aufnahmen ohne und mit Eisschicht.

---

[1]) Auf dem Original ist im Spektrokomparator die 22. Linie noch deutlich, die 28. wahrscheinlich zu sehen.

Die besten Aufnahmen wurden erst gegen Ende der Untersuchungen mit dem Quarzspektrographen bei langer Brennweite erhalten, da es einiger Übung und Erfahrung bedurfte, um die günstigsten Bedingungen konstant zu erhalten. Bei genügend langen Belichtungen ist natürlich auch unter diesen Umständen noch das Viellinienspektrum und Kontinuum stärker zu erhalten. Um einen Anhalt für die Güte der erhaltenen Reinheit der Balmerserie zu geben, ist in Fig. 4, Taf. XIII eine Aufnahme reproduziert, die so lange belichtet ist, daß auf dem Original gerade die ersten ganz schwachen Spuren der stärksten Viellinien zu sehen waren. Das Kontinuum ist noch völlig abwesend. Es sind so 18 Balmerlinien in völliger Reinheit auch am Rande vorhanden.[1][2] Von dem oben beschriebenen Effekt, daß die Balmerlinien mit wachsender Gliednummer zur Mitte gehen, ist jetzt natürlich keine Rede mehr. Die Belichtungszeit der Aufnahme (auf Ilfords Special rapid Panchromatic plates) betrug trotz der geringen Lichtstärke (Öffnungsverhältnis 1:20) des Quarzspektrographen nur zwei Stunden, bei Benutzung der Lumièreschen Platte Opta wäre sie etwa nur $^1/_2$ Stunde gewesen, ein Zeichen für die Lichtstärke der Entladung. Die benutzte Funkenlänge war 15 mm, der Druck schwankte etwa zwischen 0,15 und 0,05 mm. Daß auch bei dem niedrigen Druck im Gegensatz zu obigem das Balmerspektrum so rein auftrat, zeigt deutlich, wie weitgehend die katalytische Wirkung der Wandung reduziert war. Ob dieses Ergebnis auch mit einer Glasröhre zu erhalten gewesen wäre, erscheint zweifelhaft, da die katalytische Wirkung des Quarzes doch an sich schon erheblich geringer ist als die des Glases. Immerhin konnten bei den Vorversuchen mit einer Glasröhre mit dem lichtstarken Glasspektrographen 16 Linien ziemlich rein erhalten werden. Dasselbe konnte auch ohne Kühlung mit flüssiger Luft nur durch Sauerstoffzusatz erzielt werden, was aber (vgl. I, S. 559) nur mit dem genannten Spektrographen wegen der Kürze der notwendigen Belichtungszeit möglich war. Daß es sich dabei aber nicht etwa um Anregung solcher H-Atome handelt, die beim Zerfall des Wasserdampfes entstehen, wie Keussler (25) und Wood (65) meinten, wird dadurch gezeigt, daß bei guter Kühlung der Entladungsröhre mit flüssiger Luft die Wasserbanden trotz langer Belichtung fast vollkommen fehlen. Der gebildete Wasserdampf wirkt eben nur als Katalysator„gift“.

---

[1] Die Breite von H_α liegt nicht an der Intensität, sondern an unscharfer Einstellung des Spektrographen für das rote Spektralgebiet.

[2] Leider sind in der Reproduktion nicht alle Linien zu sehen.

Es war naheliegend, unter den beschriebenen günstigsten Bedingungen nun auch eine Aufnahme mit möglichst langer Belichtungszeit zur Erzielung einer möglichst großen Balmerlinienzahl zu machen. Dieselbe zeigt Fig. 5, Taf. XIV. Es sind wieder wie bei Fig. 3, Taf. XIII 22—23 Linien vorhanden. Die Zahl der Balmerlinien auf dieser 8 Stunden belichteten Platte ist dieselbe wie auf einer 30 Stunden belichteten, nur sind natürlich Viellinien und Kontinuum auf der letzteren wesentlich stärker. 23 Linien dürfte, wie schon oben vermutet, die Grenze bei der benutzten Dispersion sein. Deshalb wurde von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgesehen, um so mehr als der Bedarf an flüssiger Luft naturgemäß recht groß war. Aus dem letzten Grunde wurde auch nicht weiter versucht durch speziellere Wahl der Entladungsbedingungen und genaueres Konstanthalten derselben eine noch größere Reinheit der Balmerserie zu erreichen.

Bei allen früheren Untersuchungen, bei denen das Balmerspektrum „rein“ erhalten wurde, wurden nur wenige Glieder der Serie erhalten. [Bei entsprechend kurzer Belichtung (vgl. oben) war ja bei meinen Untersuchungen das Balmerspektrum selbst am Rande auch ohne Eisschicht „rein“.] Diejenigen aber, die eine größere Balmerlinienzahl erhielten, vor allem Wood (64, 65, 67) finden auch das Viellinienspektrum und das Kontinuum ziemlich stark auf ihren Aufnahmen. So kann Wood von der 16. ab die Linien nur durch Ausmessen identifizieren, da Viellinien und Linien von Verunreinigungen dieselbe oder größere Stärke haben, wie die folgenden Balmerlinien. Speziell die 20. Linie hat Wood Schwierigkeiten gemacht, da sie bei ihm zwischen *zwei stärkeren* Viellinien lag. Die 21. Linie hat Wood aus ähnlichen Gründen nie beobachten können. Die 22. hat er auf einer Platte nur *wahrscheinlich* gehabt. Ich kann dagegen mit Sicherheit 22 bis 23 Linien der Serie einfach durch Abzählen feststellen, wie ein Blick auf die Reproduktionen lehrt.[1])

Es sei schließlich noch gestattet, wie Wood (64) ein rohes quantitatives Maß für die erzielte Reinheit der Balmerserie zu geben. Wood gibt an, daß bei ihm das Viellinienspektrum auf den 40. Teil der Intensität an den Enden seiner Röhre oder in einer gewöhnlichen Endladungsröhre reduziert sei. Wenn man annimmt, daß dabei, wie Woods Aufnahmen zeigen, die stärksten Viellinien etwa von der Intensität von H_γ sind, daß sie dagegen in Fig. 8, Taf. XIII von der Intensität von H_{18} sind, und wenn man berücksichtigt, daß nach Wood, wie auch ich bestätigen konnte (s. weiter unten), jede folgende Balmerlinie ungefähr halb so intensiv ist wie die vorhergehende, so ergibt sich, daß größenordnungsmäßig die Intensität der Viellinien auf weniger als den zehntausendsten Teil reduziert ist!

Dieses Ergebnis ist allein den in I näher behandelten Vorzügen der elektrodenlosen Ringentladung, vor allem der Freiheit von Verunreinigungen und einer vollkommenen Vermeidung aller katalytischen Wirkungen, selbst der der Wände in der Mitte der Röhre, zu danken.

Von Bedeutung dürfte dieses Ergebnis für die Erforschung der Feinstruktur der Balmerlinien sein. Hier hat sich ja das immerhin verhältnismäßig schwache Auftreten von Viellinien und Verunreinigungen in der Woodschen Röhre manchmal recht störend bemerkbar gemacht. So haben aus diesem Grunde, wie später Oldenberg (42) nachwies, McLennan und Lowe (34) eine dritte Komponente bei den ersten vier Balmerlinien beobachtet, und Hansen (17) fand trotz Eisschichtbildung bei der 4. und 5. Balmerlinie das Auftreten von benachbarten Viellinien störend. Mit der elektrodenlosen Ringentladung scheint nunmehr die Möglichkeit gegeben, die Feinstruktur noch einwandfreier als bisher zu untersuchen und vor allem auch die höheren Glieder der Serie, was bekanntlich theoretisch von Bedeutung ist. Günstig ist dabei noch der Umstand, daß es möglich ist, bei sehr niedrigen Drucken zu arbeiten, so daß ein Starkeffekt durch zwischenatomare Felder vermieden wird (s. a. w. u.).

---

[1]) Die Viellinien zwischen der 20. und 22. Balmerlinie, die Woods Messungen gestört haben, sind auch auf meinen Aufnahmen, jedoch *schwächer* als die Balmerlinien vorhanden und daran ohne weiteres kenntlich, daß sie auf der in Fig. 8, Taf. XIII reproduzierten Aufnahme am Rande verstärkt sind, im Gegensatz zu den Balmerlinien, so daß sie ein Abzählen der letzteren nicht stören. — Leider ist all dies auf den Reproduktionen kaum zu erkennen.

Auch zur Untersuchung des magnetischen Momentes des H-Atoms nach der Molekularstrahlenmethode [vgl. Wrede (68) u. a.], wie überall da, wo es darauf ankommt, atomaren Wasserstoff in möglichst großer Reinheit zu haben, dürfte die oben beschriebene Methode von Nutzen sein.

3. Das Grenzkontinuum der Balmerserie

Eine wichtige Folge der erzielten Reinheit der Balmerserie ist die erstmalige Beobachtung ihres Grenzkontinuums. Es ist deutlich auf Fig. 3, Taf. XIII und Fig. 5, Taf. XIV zu sehen. Um es und außerdem auch die letzten Balmerlinien noch deutlicher zu erkennen, ist der betreffende Bereich von Fig. 3 in Fig. 6, Taf. XIV noch einmal vergrößert wiedergegeben. Der Unterschied zwischen dem Grenzkontinuum und dem gewöhnlichen Kontinuum am Rande ist deutlich zu sehen. In Fig. 7, Taf. XV ist eine Registrierkurve des entsprechenden Teiles von Fig. 5, Taf. XIV mit sechsfacher Übersetzung verkleinert wiedergegeben.[1])

Diese von der Bohrschen Theorie geforderten Grenzkontinua sind erst wenig beobachtet worden. Sie treten immer auf, wenn die betreffende Serie bis zu hoher Ordnungszahl beobachtet wird. So hat Wood (63) es bei Natrium in Absorption beobachtet. Holtsmark (21) hat quantitativ die Ab-

---

1) Für die Erlaubnis, diese und die für die unten folgenden Intensitätsmessungen notwendigen Registrierkurven mit dem neuen Goos-Kochschen selbstregistrierenden Mikrophotometer des Hamburger Instituts aufnehmen zu dürfen, bin ich Hrn. Prof. Koch zu großem Dank verpflichtet. Für die freundliche Unterweisung im Gebrauch des Photometers bin ich Hrn. Dr. Kuhlmann herzlich dankbar.

sorption im Grenzkontinuum der Hauptserie von Natrium und Kalium untersucht und findet, daß sie kontinuierlich von den Linien in das Kontinuum übergeht. **Hartmann** (19) findet bei einigen Wasserstoffsternen an der Grenze des Balmerspektrums ebenfalls eine kontinuierliche Absorption. Von **Evershed** (8) und **Wright** (69) wurde das Balmerseriengrenzkontinuum in den Spektren der Sonnenprotuberanzen und in einigen planetarischen Nebeln in Emission beobachtet. Schließlich ist hier noch die kürzlich erschienene Arbeit von **Paschen** (45) zu erwähnen, der die Grenzkontinua einiger Serien des Heliums in Emission beobachtete.[1] Er fand dabei die beachtenswerte Tatsache, daß diese Grenzkontinua sich noch ein Stück weit in die Serie hinein fortsetzen. Mit diesen wenigen Arbeiten sind aber schon die Untersuchungen über Seriengrenzspektren erschöpft. Es wird zwar mehrfach in der Literatur [z. B. **Schüler** und **Wolf** (52), **Oldenberg** (43) u. a.] **Stark** (58, 59) die Beobachtung des Grenzkontinuums der Balmerserie des Wasserstoffs zugeschrieben, obwohl **Stark** (59) selbst dies ausdrücklich widerlegte, da das von ihm beobachtete Kontinuum sich anders verhielt als die Balmerserie, wenn er es auch gleichfalls dem Atom zuschrieb. Das ist aber auch schon deshalb unwahrscheinlich, weil das von ihm beobachtete Kontinuum schon bei λ 4000 begann und sich ziemlich weit ins Ultraviolett mit beträchtlicher Stärke erstreckte. Sowohl die von **Paschen** gefundenen Grenzkontinua der Heliumserien, wie das des Wasserstoffs haben aber nach kurzen Wellen eine sehr rasch abfallende Intensität, so daß sie bestenfalls eine Länge von 100—200 ÅE. haben. Das ist ja auch sehr plausibel, da es unwahrscheinlich ist, daß Elektronen von größerer Geschwindigkeit sich mit H^+-Ionen vereinigen. Widerlegt wird ferner die obige Vermutung durch die Arbeit von **Carst** (3), nach der das an Kanalstrahlen beobachtete Kontinuum unzweifelhaft dem Molekül zuzuschreiben ist, da es bei H-Kanalstrahlen in Stickstoff nicht auftritt, vor allem aber durch die Tatsache, daß **Stark** keineswegs eine hohe Balmerlinienzahl beobachtete. Bei Wasserstoff hat das Grenzkontinuum deshalb bisher nicht beobachtet werden können, weil bisher die Balmerserie noch nicht in genügender Reinheit erzeugt werden konnte. Selbst bei Wood ist das dem Molekül angehörende Kontinuum trotz der großen Dispersion des von ihm benutzten Gitters noch sehr stark, wie seine Aufnahmen zeigen, und überdeckt so das Grenzkontinuum vollständig.

---

[1] An der ultravioletten Serie $1\,S - m\,P$ hatte auch Th. **Lyman** (32) schon ein solches gefunden.

Wichtig ist, das auch hier beim Wasserstoff das Grenzkontinuum sich bezüglich der Intensität ganz kontinuierlich an die Balmerserie anschließt, wie besonders Fig. 7, Taf. XV deutlich zeigt. Nach Sugiura (60) ist dies auch theoretisch nach der neuen Quantenmechanik zu fordern.

Wie schon oben erwähnt, reicht bemerkenswerterweise, ebenso wie Paschen es bei den Heliumserien gefunden hat, auch das Grenzkontinuum der Balmerserie noch ein Stück in die Serie hinein (vgl. Fig. 6, Taf. XIV und Fig. 7, Taf. XV). Dasselbe ist auch in den oben genannten astrophysikalischen Arbeiten beobachtet worden und letzthin wieder, wie Ornstein und Minnaert (44) mitteilen, von Stratton bei einer Aufnahme des Flash-Spektrums (gelegentlich der englischen Sonnenfinsternisexpedition nach Sumatra 1926). Die ersteren haben a. a. O. eingehender die Annahme geprüft, ob die Schwärzung zwischen den Linien nicht einfach „durch die Häufung der Linien und das dadurch verursachte Zusammenwachsen an der Basis“ verursacht wird, und sie kommen zu dem Schluß, daß dies „etwas wahrscheinlicher erscheint“ als die Annahme, daß es sich um ein wirkliches Übergreifen des Grenzkontinuums handelt. Paschen, bei dem dieses Übergreifen noch viel stärker zu sein scheint, hat das letztere angenommen[1]) und es damit zu erklären versucht, daß Elektronen, die ihrem Ort und ihrer Geschwindigkeit nach zwischen die durch Starkeffekt infolge der Ionenfelder verbreiterten Quantenbereiche gehören, bei ihrer Einfangung kontinuierlichen Grund zwischen den betreffenden Linien erzeugen. Dies würde, wie mir scheint, eine direkte Durchbrechung der alten wie der neuen Quantenmechanik bedeuten.[1]) Man müßte schon einen plausiblen Grund für diese Quantensprünge von Elektronen, deren Anfangsbahn keine Quantenbahn ist, angeben oder in der neuen Terminologie für das Auftreten einer Überlagerung eines kontinuierlichen über ein diskretes Eigenwertspektrum. Dieser scheint mir in der Arbeit von Paschen zu fehlen, denn die Ionenfelder bedingen nach seiner Auffassung nur die Verbreitung der Linien, die er beobachtete. Diese eventuell verbreiterten Linien heben sich beim Wasserstoff wie beim Helium scharf von dem kontinuierlichen Untergrund ab, es müssen hier also zwei wesentlich verschiedene Ursachen mitwirken. Man könnte etwa annehmen, daß die Verbreiterung der Linien durch den von den zahlreich vorhandenen neutralen Atomen hervorgerufenen Starkeffekt verursacht wird[2]), während die viel weniger zahlreich vorhandenen Ionen und Elektronen eine erheblich größere, aber weniger starke Verbreiterung durch Starkeffekt erzeugen und damit den kontinuierlichen Untergrund.[3]) Diese Erklärung erscheint mir einigermaßen wahrscheinlich. Eine Entscheidung zwischen ihr und der von Ornstein und Minnaert vorgeschlagenen[4]) muß man jedoch wohl gitterspektroskopischen Untersuchungen überlassen.

---

[1]) Dafür spricht auch das recht plötzliche Ansteigen des kontinuierlichen Untergrundes auf Fig. 7, Taf. XV.

---

1) Dasselbe gilt von der mir erst jetzt zugänglich gewordenen Erklärung des Übergreifens des Grenzkontinuums der Balmerserie in Sternspektren durch Nicholson (Monthly Notices 85. S. 253. 1925). (Anm. b. d. Korrektur.)

2) Daß die Atome eine solche Wirkung haben, wird dadurch bewiesen, daß bei hohem Druck schon von der 3. Linie an die Balmerlinien ineinander verschwimmen, obwohl hier die Ionenkonzentration sicher sehr klein ist, vgl. Crew und Hulburt (5).

3) Das würde auch im Einklang stehen mit der Beobachtung, daß das übergreifende Kontinuum mit zunehmender Funkenspannung, d. h. also auch mit zunehmender Ionen- und Elektronenkonzentration relativ zu den letzten Balmerlinien an Intensität zunimmt. — Man könnte umgekehrt bei Annahme der obigen Erklärung aus der Stärke des Übergreifens und der Verbreiterung der letzten Balmerlinien in den Spektren von Fixsternen, planetarischen Nebeln und Sonnenprotuberanzen Rückschlüsse auf den Druck und die Ionenkonzentration in diesen ziehen, was vielleicht astrophysikalisch von Bedeutung ist.

4) Anm. b. d. Korr.: Vgl. die Diskussionsbemerkung von Hrn. Ornstein zu meinem Kissinger Vortrag (Phys. Zeitschr. 28. 1927).

4. Intensitäten in der Balmerserie

In Fig. 8, Taf. XIV ist eine Aufnahme des bläulich-violetten Ringes bei schwacher Anregung (hoher Druck und kleine Funkenlänge) mit dem in I erwähnten lichtstarken Glasspektrographen vergrößert reproduziert.[1]) Auf ihr ist deutlich zu sehen, daß in der Mitte der Röhre H_α viel schwächer ist als H_β, während sie am Rande etwa gleich stark sind. H_β hat über den ganzen Röhrenquerschnitt gleiche Intensität, H_α hat in der Mitte eine Intensität, die manchmal sogar kleiner ist, als die von H_γ. Ob dies im Zusammenhang mit den gleich zu besprechenden Erscheinungen steht, vermag ich nicht zu entscheiden.

Schon **Masson** (33) beobachtete (vgl. I)[2]), daß, wie die Farbe schon sagt, in dem blauen Ring H_α schwächer als H_β ist. Bezüglich der photographischen Intensität zeigen auch meine spektrographischen Aufnahmen des Dreiringsystems, daß in der Mitte, wo das blaue Leuchten war, H_α sogar wesentlich schwächer als H_β war und zwar etwa von der Intensität von H_γ. Bei Aufnahmen mit möglichst niedriger Funkenlänge zeigte sich, daß auch noch H_β etwas schwächer als H_γ war (vgl. Fig. 9, Taf. XIV). Um sicher zu gehen, wurden jedoch genauere Intensitätsmessungen gemacht, die in der üblichen Weise mit dem positiven Krater des Kohlebogens als Vergleichslichtquelle ausgeführt wurden. Da es sich um einen sehr groben Effekt handelt, wurde auf besondere Genauigkeit kein Wert gelegt. Ich schätze den Fehler auf ±20 Proz. Es ergab sich für die Mitte der reproduzierten Aufnahme

$$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma : H_\delta : H_\varepsilon = 1{,}00 : 0{,}95 : 0{,}40 : 0{,}14 : 0{,}06\,,$$

für den Rand dagegen

$$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma : H_\delta : H_\varepsilon = 1{,}00 : 0{,}25 : 0{,}08 : 0{,}020 : 0{,}010\,.$$

Wenn bei Eisschichtbildung die Röhre ganz von dem weißen Leuchten erfüllt war, ist die Intensitätsverteilung

$$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma : H_\delta : H_\varepsilon = 1{,}00 : 0{,}56 : 0{,}18 : 0{,}05 : 0{,}02\,.$$

In der nachfolgenden Kurve (Fig. 10) ist die Intensitätsverteilung der Balmerserie in dem blauen Leuchten graphisch dargestellt unter Berücksichtigung der obigen Zahlen und der Tatsache, daß jede der folgenden Balmerlinien bei etwas weniger als der doppelten Belichtungszeit als die vorhergehende erschien (vgl. oben).

---

[1]) Sie soll gleichzeitig dazu dienen, die Leistungsfähigkeit dieses Spektrographen zu zeigen. — Auch dies tritt auf der Reproduktion kaum hervor.

[2]) Allerdings ohne nähere Angaben, wie dies geschah.

Trotzdem natürlich die Intensitätsmessungen die obigen aus der photographischen Intensität erschlossenen qualitativen Angaben (vgl. Fig. 9, Taf. XIV) nicht in vollem Umfange bestätigen, stehen sie doch in Gegensatz zu m. W. allen bisherigen quantitativen Messungen der Intensitäten der Balmerlinien, bei denen H_α immer weitaus am intensivsten ist, entsprechend der Tatsache, daß bei diesen Messungen die Farbe der Entladung immer rot war. So finden z. B. Merton und Nicholson (39) $H_\alpha : H_\beta : H_\gamma = 1{,}00 : 0{,}26 : 0{,}18$, Nutting und Tugman (41) 1,00 : 0,315 : 0,0055, neuerdings Crew und Hulburt (6) in einer Woodschen Röhre bei seitlicher Beobachtung 1,00 : 0,20 : 0,054, bei Längssicht 1,00 : 0,40 : 0,08 und

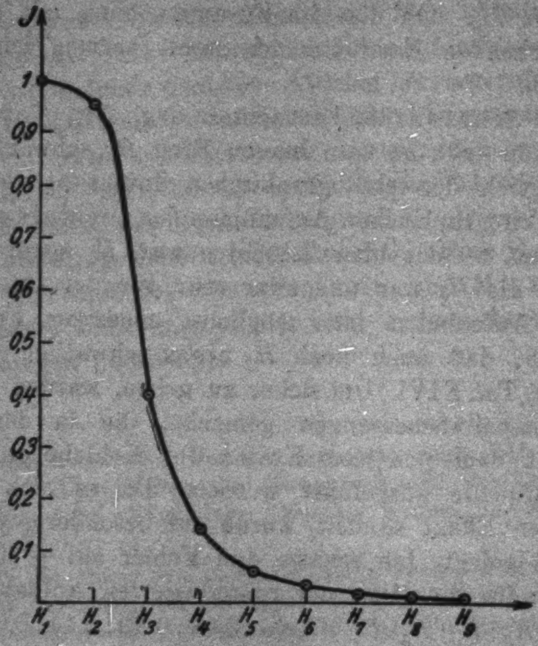


Fig. 10

schließlich **Schlesinger** (51) in der elektrodenlosen Entladung(!) $H_\alpha : H_\gamma = 1{,}00 : 0{,}06$.

Eine ähnliche Erscheinung ist übrigens in einigen Sternspektren [z. B. Mira Cetti vgl. O. **Kohl** (27)] gefunden worden, wo sogar H_δ die photographisch intensivste Linie ist, die Erscheinungen sind da allerdings etwas komplizierter, da die höheren Balmerlinien in Absorption auftreten.

Durch stärkere Absorption von H_α [vgl. **Ladenburg** (28)] ist diese Intensitätsanomalie wohl kaum zu erklären, weil erstens der in I erwähnte blaue Kegel, der sie ebenfalls zeigt, auch am Rande blau ist, zweitens, weil der Druck verhältnismäßig niedrig war ($< 0{,}2$ mm) und selbst bei den niedrigsten Drucken (0,05 mm) bei Vorhandensein einer Eisschicht die Farbe der Entladung weiß und nicht rot war und schließlich, weil bei **Wood** (a. a. O.) und **Crew** und **Hulburt** (6) H_α die stärkste Linie war, trotzdem sie Röhren von 80—100 cm in Längssicht benutzten, während hier die Dicke der leuchtenden Schicht nur 6—8 cm war. **Crew** und **Hulburt** (6) geben an, daß bei Verwendung entsprechender Filter im Lichte von H_α nur der vordere Teil der Röhre zu sehen war, während sie im Lichte von H_β vollkommen durchsichtig war, entsprechend den obigen Werten. Trotzdem also nur der vordere Teil der Röhre zur Intensität von H_α beitrug, war sie die stärkste Linie. Gegen das letzte Argument ließe sich allerdings einwenden, daß die Konzentration des atomaren Wasserstoffs, speziell des im zweiquantigen Zustand befindlichen, unter den genannten Bedingungen viel stärker ist, als in einer **Wood**schen Röhre.

5. Deutung als Wiedervereinigungsleuchten

Es wurde schon oben (S. 570) die Vermutung ausgesprochen, daß man es in dem blauen Leuchten mit einem reinen Wiedervereinigungsleuchten zu tun hat, im Gegensatz zu dem nach **Franck** (9) gewöhnlich nur beobachteten Anregungsleuchten. Daß zum mindesten ein Teil des Leuchtens durch Wiedervereinigung entsteht, wird bewiesen durch das Auftreten des bisher vergeblich gesuchten Grenzkontinuums. Dieses kann ja überhaupt nur bei Wiedervereinigung ausgesandt werden. Auch **Paschen** (45) glaubt, es in dem betreffenden Teile der

Entladung mit einem Wiedervereinigungsleuchten zu tun zu haben.

Mit einer Methode, deren Ausarbeitung für andere Zwecke noch im Gange ist, habe ich, ganz roh wenigstens, die Elektronengeschwindigkeit, die notwendig ist, um das blaue Leuchten zu erzeugen, abschätzen können. Es ergibt sich 30—40 Volt. Nach Seeliger und Mierdel (54) liegen aber nun die Maxima der Anregungsfunktion der Balmerlinien bei wesentlich höheren Spannungen: H_β 90 Volt, H_γ 120 Volt, H_δ 150 Volt, also zunehmend mit zunehmender Ordnungszahl. Das scheint mir sehr dagegen zu sprechen, daß es sich bei meinen Beobachtungen um ein Anregungsleuchten handelt, zumal da ja dann, entsprechend dem Gang des Maximums der Anregungsfunktion, das Intensitätsmaximum der Linien auf meinen Aufnahmen mit wachsender Gliednummer statt vom Rande zur Mitte, wie es tatsächlich der Fall ist (vgl. Fig. 1, Taf. XIII), von der Mitte zum Rande wandern müßte. Man kann eben hier gar nicht von einer Anregungsfunktion sprechen, weil es sich um ein Wiedervereinigungsleuchten handelt.

Dazu kommt ferner die anomale Intensitätsverteilung in den Balmerlinien (vgl. oben), die doch wohl darauf zurückzuführen ist, daß es sich hier um ein von dem gewöhnlich beobachteten Anregungsleuchten wesentlich verschiedenes, eben um ein Wiedervereinigungsleuchten handelt. Auch äußerlich zeigt sich ja dieser prinzipielle Unterschied in der Farbe der Entladung, die gewöhnlich blau, bei Eisschichtbildung weißlich war (vgl. I) im Gegensatz zu Wood, bei dem unter den für die Balmerserie günstigsten Umständen die Entladungsfarbe rot war.

Für meine Vermutung spricht schließlich das Auftreten der in I beschriebenen H^+-Kanalstrahlen, die im Gegensatz zu den gewöhnlich beobachteten so lichtstark sind, daß auch hier die Balmerserie bis zu hoher Gliedzahl (18—20) und das Grenzkontinuum leicht erhalten werden konnte.1) Wenn es

---

1) Man hat hier übrigens zum erstenmal H^+-Kanalstrahlen, die in atomarem Wasserstoff verlaufen, vor sich, was ja in gewöhnlichen Kanalstrahlröhren wegen der metallischen Elektroden niemals zu erreichen ist. Anregung desselben durch die Kanalstrahlen dürfte jedoch wegen deren geringer Geschwindigkeit kaum in Frage kommen.

sich hier wirklich um Kanalstrahlen handelt, so müssen auch an dem Ort, von dem sie ausgehen, H^+-Ionen in großer Anzahl vorhanden sein, muß es sich also auch dort um ein Wiedervereinigungsleuchten handeln. Umgekehrt wird dadurch, daß infolge des Auftretens des Grenzkontinuums in der Mitte der Entladungsröhre eine große Ionenkonzentration angenommen werden muß, sehr nahegelegt, daß ein Teil dieser Ionen wie die Elektronen in den beobachteten Kathodenstrahlen (vgl. I) durch die Spannungsdifferenz an den Enden der Spule aus der Mitte der Röhre herausgestoßen wird. Daß der leuchtende Kegel durch die Kathodenstrahlen hervorgerufen sein könnte, wurde in I schon widerlegt. Angeregte H-Atome, die aus der Entladungsbahn herausdiffundiert sind, können es nicht sein, weil die Verweilzeit bzw. Abklingungszeit viel zu klein ist. Es könnte sich allenfalls um optische Anregung des atomaren Wasserstoffs handeln.

Eine weitere Prüfung meiner Annahme könnte sich einerseits aus einem Vergleich der Feinstruktur der Balmerlinien im roten und blauen Ring der Entladung ergeben, wenn wirklich die Metastabilität des $2s$-Terms eine Rolle spielt [vgl. Franck-Jordan (11) und Sommerfeld und Unsöld (57)], denn es ist anzunehmen, daß eine solche in dem Anregungsleuchten am Rande einen kleineren Einfluß hat als in dem Wiedervereinigungsleuchten in der Mitte der Röhre. Umgekehrt würde das Auftreten oder Nichtauftreten solcher Unterschiede eine theoretisch wichtige Entscheidung liefern (vgl. Franck-Jordan, a. a. O. S. 116). Schließlich würde, was damit zusammenhängt, auch das Auftreten einer anomalen Intensitätsverteilung in der Lymanserie eine Stütze meiner Auffassung bilden.

B. Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum

Die überaus zahlreiche Literatur über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum soll hier nicht noch einmal zusammengestellt werden, nachdem dies von Anderson (1) kürzlich sehr vollständig, jedenfalls bez. der älteren Literatur geschehen ist.

Dieses Kontinuum trat auch in der elektrodenlosen Ringentladung unter den meisten Entladungsbedingungen verhältnismäßig stark auf. Wie in gewöhnlichen Entladungsröhren ist es auch hier bei hohem Druck besonders stark relativ zum Viellinien- und Balmerspektrum. Mit abnehmendem Druck nimmt seine relative Intensität ab, um bei den niedrigsten Drucken in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Merton (36), Merton und Barrat (38), Oldenberg (43) u. a. sehr schwach zu werden. Das letztere steht allerdings im Gegensatz zu einer Beobachtung von Wood (64), der findet, daß sich bei seiner Ausdehnung der Balmerserie bei abnehmendem Druck ein kontinuierlicher Untergrund immer störender bemerkbar macht.

Besonders zu erwähnen ist das Verhalten des Kontinuums in dem System der drei Ringe (vgl. oben und I). Am Rand ist es hier vor allem in den Glasröhren und bei höherem Druck besonders stark (natürlich nicht relativ zu den Balmerlinien), während es in der Mitte der Entladungsröhre völlig fehlt. (Hier ist eben fast nur das Balmerspektrum mit dem Grenzkontinuum vorhanden.) Viellinien und Kontinuum verhalten sich hier also ziemlich gleichartig. Dem entspricht, daß in der Quarzröhre das Kontinuum wie das Vielliniensspektrum im System der drei Ringe durchweg schwächer war, vor allem bei größerer Funkenlänge, während es bei Eintreten des „white stage“ wie dieses sehr stark wurde. Ferner verschwindet es bei Eisschichtbildung ebenso weitgehend (bis auf $^1/_{10000}$) wie das Vielliniensspektrum. Ein Zusammenhang zwischen Balmerspektrum und diesem Kontinuum besteht demnach jedenfalls nicht.

Anders als das Vielliniensspektrum verhält sich das Kontinuum außer bei höherem und niedrigerem Druck auch bei diesem mittleren Druck dann, wenn die Funkenlänge sehr klein ist, also bei jenem in I (S. 556) beschriebenen Zustand, bei dem ein diffuses Leuchten die ganze Röhre erfüllt. Hier verliert das Kontinuum merklich an Intensität im Vergleich zum Vielliniensspektrum. Bemerkenswert ist nun, daß gleichzeitig die sogenannten Fulcherbanden relativ zu den übrigen Viellinien wesentlich geschwächt sind. In Übereinstimmung damit steht, daß bei höherem Druck die Fulcherbanden im allgemeinen stärker, bei niedrigem Druck schwächer sind als die übrigen

Viellinien[1]), daß sie ferner in dem System der drei Ringe deutlich stärker auf den Rand beschränkt sind als diese, ganz ebenso wie das Kontinuum. Letzteres hat anscheinend auch schon Robertson (50) beobachtet. Ein derartiges Verhalten zeigt sich aber auch bei schwacher Anregung (vgl. Fig. 8, Taf. XIV). Ganz ähnlich finden Gehrcke und Lau (15), daß das Kontinuum innerhalb der Genauigkeit der Beobachtung dieselben Anregungsbedingungen wie die Fulcherbanden hat. Da einige meiner Aufnahmen diesen Zusammenhang jedoch nicht deutlich zeigen, möchte ich ihn hier einstweilen nur mit Vorbehalt zum Ausdruck bringen. Einwandfrei ließe er sich natürlich nur durch genauere Intensitätsmessungen beweisen.

Rein, ohne Viellinien, habe ich das kontinuierliche Wasserstoffspektrum auch nicht in einem Teile der Entladung erhalten im Gegensatz zu den Beobachtungen von Horton und Davies (22), Freemann (12) u. a. Die ersteren finden ja, daß die Anregungsspannung für das Kontinuum merklich kleiner ist als die des Viellinienspektrums.[2]) Allerdings ist auf einigen meiner Aufnahmen, die zu kurz belichtet wurden, fast nur das Kontinuum zu sehen. Es fragt sich, inwieweit ein solcher Effekt, der bei geringer Dispersion noch besonders verstärkt ist, bei den genannten Untersuchungen mitgewirkt hat. Jedenfalls sprechen auch die Beobachtungen von Richardson und Tanaka (48) gegen die Möglichkeit, das Kontinuum ganz ohne Viellinien zu erhalten. Immerhin besteht aber, wie das obige zeigt und wie auch vielfach beobachtet wurde, eine weitgehende Unabhängigkeit des Kontinuums vom Viellinienspektrum.

Nicht bestätigen konnte ich ferner die Beobachtung von Lau (30), daß das Kontinuum bei gründlichem Ausheizen der Röhre verschwindet. Auch bei den Aufnahmen mit der tagelang ausgeheizten Röhre trat das Kontinuum in alter Stärke auf. Diese Beobachtung ist inzwischen auch von Olden-

---

1) Dies ist übrigens kürzlich auch von Smyth und Brasefield (56) unter ganz anderen Bedingungen beobachtet worden. — Neuerdings hat Brasefield (Phys. Rev. 29. S. 915. 1927) dies auf die Verschiedenheit der Elektronengeschwindigkeiten zurückzuführen versucht.

2) Anm. b. d. Korr.: Vgl. die Diskussion zu meinem Kissinger Vortrag (Phys. Zeitschr. 28. 1927).

berg(43) gemacht worden, allerdings in einer Entladungsröhre mit Elektroden. Ebensowenig verschwindet das Kontinuum im „white stage“, wo sicher kein Wasserdampf vorhanden ist (vgl. oben und I). Die Zweifel an der Zugehörigkeit des Kontinuums zum Wasserstoff dürften damit wohl beseitigt sein, besonders auch im Hinblick auf die weitgehende Freiheit von Verunreinigungen in meinen Röhren.

Auf die Bedeutung der Frage, ob sich das ganze Kontinuum unter den verschiedensten Entladungsbedingungen einheitlich verhält, hat kürzlich Oldenberg(43) hingewiesen. Er findet keine Unterschiede von λ 2200 bis λ 5500.[1] Auch bei meinen Untersuchungen zeigte das Kontinuum im allgemeinen ein einheitliches Verhalten, soweit sich das ohne exakte Intensitätsmessungen feststellen läßt. Deutlich war jedoch ein von dem Ultravioletten verschiedenes Verhalten des in sichtbarem Gebiet gelegenen Teiles auf den Aufnahmen, die zur Erzielung einer möglichst großen Reinheit der Balmerserie dienten. Hier wurde der erstere merklich weniger stark geschwächt als der letztere. Vielleicht besteht eine Beziehung dieser Beobachtung zu derjenigen von Stark (a. a. O.). Dieser unterscheidet ja zwei kontinuierliche Spektren des Wasserstoffs. Das eine, das er in Kanalstrahlen beobachtet, beginnt mit größerer Intensität erst bei etwa λ 4000 und erstreckt sich mit stark wachsender Intensität weit ins Ultraviolett. Er schreibt es dem Atom zu (vgl. oben S. 578). Das zweite im positiven Glimmlicht auftretende Wasserstoffkontinuum soll nach Stark prinzipiell davon verschieden sein und dem Wasserstoffmolekül angehören. Es erstreckt sich etwa von λ 4800 ebenfalls bis weit ins Ultraviolett (λ 2300).[2] Frl. Carst hat eine solche Verschiedenheit allerdings nicht nachweisen können. Vielleicht ist der erwähnte Umstand nur ein spezieller Fall der von Carst(3) gefundenen und auch auf meinen Aufnahmen vorhandenen Verschiebung der langwelligen Grenze des Kontinuums nach längeren Wellen mit wachsendem Druck[1]), denn der Partialdruck des molekularen Wasserstoffs war ja bei den genannten Aufnahmen ungemein niedrig. So läßt sich vielleicht auch die Verschiedenheit der beiden von **Stark** gefundenen Kontinua erklären, die also demnach identisch wären (vgl. jedoch w. u.).

---

[1] Anm. b. d. Korr.: Ebenso Bay u. Steiner (Zeitschr. f. Phys. 45. S. 337. 1927) von λ 3300 bis λ 1950.

[2] Die etwas ausführlichere Darlegung der Starkschen Beobachtungen geschah hier und oben, um einige in der Literatur vorhandene Mißverständnisse zu beseitigen.

Außer in dem genannten Fall erscheint auf allen Spektrogrammen die Intensität des Kontinuums etwa von H_{s} an fast gleichmäßig (ev. ansteigend nach Violett zu), soweit das betreffende Spektrogramm reicht (meist bis etwa 2800). Infolge der stark zunehmenden Dispersion des Spektrographen und der annähernden Konstanz der Empfindlichkeit der photographischen Platte bedeutet das, daß die Intensität des Kontinuums nach Ultraviolett zu beständig stark ansteigt, in Übereinstimmung mit **Stark** (59). Das ist im übrigen ein weiterer Beweis dagegen, daß es bei **Stark** das Grenzkontinuum der Balmerserie war.

Da das Grenzkontinuum nach den obigen Beobachtungen die Intensität der letzten Balmerlinien hat, ist es unmöglich, das von **A. Carst** (3) auf einem Spektrogramm von **Wien** gefundene Intensitätsminimum im gewöhnlichen Kontinuum der Kanalstrahlen durch Überlagerung des Grenzkontinuums zu erklären, wie es z. B. **Oldenberg** (43) getan hat. Gegen diese Erklärung spricht ja schon die Beobachtung von **A. Carst** selbst, daß bei Wasserstoffkanalstrahlen in Stickstoff das Kontinuum überhaupt nicht auftrat.[2]) Auch auf einigen meiner Aufnahmen ist ein solches Minimum angedeutet. Auf einem solchen beruht offenbar auch der Intensitätsabfall, den **Freemann** (12) und auch **Crew** und **Hulburt** (5) bei der Bestimmung des Intensitätsverlaufs des Kontinuums im sichtbaren Gebiet nach kürzeren Wellen zu beobachten. Erklären läßt sich dieses Minimum jedoch keinesfalls mit Hilfe des Grenzkontinuums (s. w. u.). Bei der Untersuchung und Deutung des gewöhnlichen Kontinuums ist vielmehr das Grenzkontinuum im allgemeinen überhaupt völlig zu vernachlässigen. Die Frage des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums ist somit in einem wesentlichen Punkt erheblich vereinfacht.

---

[1]) Mir schienen allerdings auch die anderen Entladungsbedingungen von Einfluß zu sein.

[2]) Außerdem ist die genannte Aufnahme **Wiens** bei sehr hohem Druck gemacht, wo an sich schon das gewöhnliche Kontinuum besonders stark ist.

Nur unter den extremen Bedingungen, unter denen die in Fig. 4, Taf. XIII und Fig. 5, Taf. XIV reproduzierten Aufnahmen erhalten wurden, tritt eine gegenseitige Beeinflussung der beiden so verschiedenartigen Kontinua ein. So scheint in Fig. 5, Taf. XIV das Grenzkontinuum am Rande verstärkt zu sein, was offenbar daher kommt, daß es sich dem sehr schwachen gewöhnlichen Kontinuum überlagert.

Die beschriebenen experimentellen Ergebnisse sollen nunmehr noch im Hinblick auf die verschiedenen neueren Theorien über den Ursprung des Kontinuums diskutiert werden.

Das Verschwinden des Kontinuums trotz großer Intensität und Vollständigkeit des Balmerspektrums und trotz geringer Dispersion (auch bei Benutzung des lichtstarken Glasspektrographen war die Mitte der Röhre frei vom Kontinuum) ist unvereinbar mit der Theorie von Crew und Hulburt (5) wie mit allen anderen Theorien, die das Kontinuum dem Atom zuschreiben wollen, so vor allem auch mit der von Stark (vgl. o.). Die erstere beruht ja ähnlich wie die oben erwähnte Paschensche Erklärung des Übergreifens des Grenzkontinuums [1]) auf einer an sich schon unplausiblen Durchbrechung der Quantengesetze.

Nach Schüler und Wolf (52, 53) entsteht das kontinuierliche Wasserstoffspektrum durch Wiedervereinigung neutraler Atome unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes. Das letztere soll dabei ähnlich wie das Auftreten „verbotener“ Linien auch den allgemein nicht stattfindenden Vorgang der Molekülbildung unter Ausstrahlung der freiwerdenden Dissoziationsenergie ermöglichen. *Theoretisch* ist diese Auffassung ja schon durch die neuere spektroskopische Bestimmung der Dissoziationsspannung von Witmer (62) [vgl. Oldenberg (43)], die mit der langwelligen Grenze des Kontinuums nicht übereinstimmt, widerlegt worden. Man könnte aber immerhin einwenden, daß die langwellige Grenze ja auch nach obigem variabel ist und hier eventuell eine Überlagerung mit einem Elektronenaffinitätsspektrum [vgl. Franck (10)] stattfindet, was

---

[1]) Und ähnlich wie die von Nicholson, vgl. S. 580, Anm. 1.

Schüler und **Wolf** (53) ja auch schon zur Erklärung des langwelligen Ausläufers des Kontinuums getan haben. Meine Ergebnisse gestatten jedoch, die Hypothese von **Schüler** und **Wolf** *experimentell*, wie mir scheint einwandfrei, zu widerlegen; denn an den Stellen, an denen im System der drei Ringe das Kontinuum gewöhnlich sehr stark auftrat (vgl. Fig. 3, Taf. XIII), ist es nach Eisschichtbildung mit dem Viellinienspektrum auf den zehntausendsten Teil reduziert (vgl. Fig. 4), trotzdem die Entladungsbedingungen dieselben geblieben sind und sicher die elektrische Feldstärke von ungefähr gleicher Größe geblieben ist, und trotzdem die Konzentration der neutralen Atome um eine Größenordnung gestiegen ist.[1])[2]) Ich vermute deshalb auch, daß die von ihnen gefundene Verstärkung des Kontinuums an dem Spalt ihrer Hohlkathode, aus der sie geschlossen haben, daß die Intensität des Kontinuums vom elektrischen Feld abhängig ist, wesentlich durch die katalytische Wirkung des Metalls, die ja nach **Wood** (66) noch viel stärker ist als die des Glases, bedingt ist. **Schüler** und **Wolf** selbst scheinen ein Mitwirken dieser katalytischen Wirkung, die nach meinen Ergebnissen selbst in einer Quarzröhre noch nicht zu vernachlässigen ist, nicht in Betracht gezogen zu haben.

Auch abgesehen von der obigen experimentellen Widerlegung, und abgesehen von den von **Oldenberg** angeführten Gründen, kann die Erklärung von **Schüler** und **Wolf** zum mindesten nicht für das ganze Kontinuum gelten, denn es ist allerdings wohl möglich die große Ausdehnung des Kontinuums durch Stöße zweiter Art zu erklären, nicht aber den starken Anstieg nach Ultraviolett, da jedenfalls immer die Zahl der Atome, die durch solche Stöße eine hohe Geschwindigkeit erworben haben, klein ist gegenüber der Zahl der übrigen Atome und da ferner [vgl. **Franck-Jordan** (11) S. 226 und **Harnwell** (18)] die Wahrscheinlichkeit für eine Übertragung von

---

1) Durch dieselbe Tatsache wird übrigens auch die von **Lau** (30) vorgeschlagene Theorie, daß es sich um ein Bremsspektrum handelt, widerlegt.

2) Anm. b. d. Korr.: Aus denselben Gründen folgt die Unhaltbarkeit einer nach Absendung dieser Arbeit erschienenen neuen Deutung (Wiedervereinigung von neutralen und angeregten Atomen) von **Y. Takahashi** (Jap. Journ. f. Phys. **4**. S. 103. 1927).

Translationsenergie durch Stöße zweiter Art um so geringer ist, je größer dieselbe ist, was mehrfach experimentell bestätigt wurde.

Mit der Widerlegung der Theorie von **Schüler** und **Wolf** fällt auch deren Erklärung gewisser kontinuierlicher Sternspektren.

Nach **Blackett** und **Franck**(2) ist das kontinuierliche Wasserstoffspektrum „ein Zerfallsleuchten angeregter Wasserstoffmoleküle“. Es ist demnach eine Art Grenzkontinuum, nur gehört hier nicht der Anfangszustand, sondern der Endzustand dem kontinuierlichen Termbereich an (daher erstreckt das Spektrum sich von kurzen nach langen Wellen und nicht umgekehrt) und außerdem entspricht dieses kontinuierliche Termspektrum nicht einem fortfliegenden Elektron, sondern den auseinanderfliegenden Atomen. Nach den Erfahrungen mit dem Grenzkontinuum der Balmerserie muß man, wie mir scheint, jedoch vorsichtig sein, wenn man ein derartig ausgedehntes Kontinuum als Grenzkontinuum auffassen will, besonders wenn nicht erwiesen ist, daß die betreffende Serie, in diesem Falle Bandenserie, bis zu sehr hoher Gliedzahl vorhanden ist. Schwer scheint mir auch das ziemlich plötzliche langwellige Ende des Wasserstoffkontinuums mit dieser Theorie vereinbar zu sein. Dazu kommt die besonders auch von **Schüler** und **Wolf** beobachtete Unabhängigkeit der Intensität von Kontinuum und Viellinienspektrum. Man müßte schon annehmen, daß die ultravioletten Banden sich ebenfalls in derselben Weise anders verhalten wie die sichtbaren Viellinien, was experimentell bisher nicht nachgewiesen wurde.

Eine besondere Schwierigkeit für die Theorie von **Blackett** und **Franck**, die damit zusammenhängt, scheint mir die schon lange bekannte Druckabhängigkeit der Intensität des Kontinuums relativ zum Viellinienspektrum und die der langwelligen Grenze des Kontinuums zu bilden, die sich auch bei den oben beschriebenen Versuchen wieder ergeben hat. Diese beiden Tatsachen sprechen doch recht eindringlich dafür, daß die Anregung des Kontinuums nicht in einem Elementarakt erfolgt. Man müßte denn schon die doch recht künstliche Annahme machen, daß die Intensität der ultravioletten Banden mit ihrem Grenzkontinuum von der Stärke der zwischenmolekularen Felder abhängt. Eine Prüfung wäre vor allem dadurch möglich, daß man feststellt, ob die ultravioletten Banden bei niedrigem Druck gleichzeitig mit dem Kontinuum schwächer, bei höherem stärker werden. Es wäre dabei ferner wichtig zu wissen, ob dann, wenn das Kontinuum wie bei Horton und Davies und Freemann (vgl. o.) ohne Viellinien auftritt, die ultravioletten Banden vorhanden sind.

Daß das Kontinuum in einem Elementarakt angeregt wird, haben Blackett und Franck ja daraus geschlossen, daß ein Elektronenstrahl in einem feldfreien Raum in Wasserstoff selbst bei niedrigem Druck, „wenn die freie Weglänge der angeregten Moleküle wesentlich größer war als der Durchmesser des Elektronenstromes“, scharf und schmal bleibt und daß dabei trotzdem das kontinuierliche Spektrum auftritt.

Die einzig mögliche Erklärung dieser scheinbar einander widersprechenden Beobachtungen scheint mir die Annahme zu bilden, daß die Emission des Kontinuums irgendwie mit dem Zerfall des H_3^+-Ions zusammenhängt, denn die freie Weglänge für diesen Vorgang ist ja nach Hogness und Lunn u. a. (vgl. o.) etwa 15 mal kleiner als die des normalen Moleküls.[1]) Damit wäre zugleich die Beschränkung der Emission des Kontinuums auf den Elektronenstrahl selbst auch bei verhältnismäßig niedrigen Drucken wie die Druckabhängigkeit des Kontinuums geklärt. Nach einer erst kürzlich erschienenen Arbeit von Dorsch und Kallmann (7) handelt es sich dabei möglicherweise, wenigstens teilweise, um den Vorgang $H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H$. Die meisten und wichtigsten der im folgenden behandelten Tatsachen, die die vorgeschlagene Deutung des Kontinuums stützen, sind jedoch unabhängig von dieser speziellen Gleichung. Daß das Molekül H_3 bei dem Prozeß vorkommt, würde in Übereinstimmung sein mit dem nach obigem wahrscheinlich gemachten Zusammenhang zwischen Fulcherbanden und Kontinuum, denn nach Smyth und Brasefield (56) gehören die Fulcherbanden sehr wahrscheinlich dem H_3 an.[2]) Das Vorhandensein einer langwelligen Grenze ist nach der obigen Gleichung zu erwarten, wenn auch ihre Lage nicht errechnet werden kann, da die Dissoziations- und Ionisierungsspannung von H_3 nicht bekannt sind. Die sowohl nach der Theorie von Schüler und Wolf wie nach der von Blackett und Franck (vgl. o.) bestehende Schwierigkeit in der Deutung der langwelligen Grenze ist damit jedenfalls behoben.

---

[1]) Wie weit durch diese Deutung die weiteren in der Arbeit von Blackett und Franck gezogenen Schlüsse beeinflußt werden, soll hier nicht weiter untersucht werden.

[2]) Hierbei ist zu erwähnen, daß Crew und Hulburt (4) angenommen haben, daß H_3 direkt der Träger des Kontinuums ist, während Horton und Davies (22) annehmen, daß ein Teil desselben bei der Bildung von H_3 ausgestrahlt wird.

Von besonderer Bedeutung ist es nun, daß mit der vorgeschlagenen Deutung des Kontinuums dessen große Ausdehnung ganz zwanglos erklärt wird[1], denn es ist ja ganz klar, daß die H_2^+-Ionen durch die elektrischen Felder beträchtliche Geschwindigkeiten erhalten, ohne daß es nötig ist, wie bei der Theorie von Schüler und Wolf, Stöße zweiter Art zur Erklärung anzunehmen (vgl. o.), die im übrigen den Intensitätsanstieg nach kürzeren Wellen nicht erklären können. Ja durch die große Ausdehnung scheint mir eine derartige Erklärung, bei der geladene Teilchen eine Rolle spielen, geradezu gefordert zu werden.

Es ist nunmehr ganz zwanglos erklärbar, daß Frl. Carst bei Wasserstoff- und Stickstoffkanalstrahlen, die in Wasserstoff verliefen, das Kontinuum sehr stark fand, während es bei Wasserstoffkanalstrahlen in Stickstoff nicht vorhanden war. Im letzteren Falle stoßen ja die im Kanalstrahl vorhandenen H_2^+-Ionen nicht mit H_2-Molekülen zusammen, eine Emission des Kontinuums kann nach meiner Deutung also nicht stattfinden, während in den ersten beiden Fällen außer den H_2^+-Ionen des Kanalstrahls vor allem die im Beobachtungsraum neugebildeten (im 2. Fall natürlich nur diese) mit H_2-Molekülen zusammenstoßen können.

Weiterhin lassen sich alle Intensitätsverschiedenheiten leicht und zwanglos durch eine verschiedene Geschwindigkeitsverteilung der H_2^+-Ionen erklären. In dieser Richtung wären auch Versuche anzustellen, um die vorgeschlagene Theorie zu prüfen. Man hätte Bedingungen herzustellen, bei denen die H_2^+-Ionen sicher keine größeren Geschwindigkeiten besitzen und die Ausdehnung des Kontinuums ins Ultraviolett zu prüfen.

---

1) Und vor allem aus diesem Grunde wage ich es, zu der großen Zahl der bisher schon vorgeschlagenen Deutungen eine weitere hinzuzufügen.

Es liegt hier schon eine Beobachtung von **Crew** und **Hulburt** (5) vor, daß bei sehr hohem Druck ($1^1/_2$ Atm.), wo die H_2^+-Ionen sicher keine große Geschwindigkeit erlangen können, die Intensität des Kontinuums von λ 3100 bis λ 2400 dreimal so rasch abfällt wie bei niedrigem Druck. Nach der Theorie von **Blackett** und **Franck** ist das schwer verständlich.

Ohne weiteres verständlich ist jetzt auch die von **Oldenberg** (43) gefundene Auslöschung des Kontinuums durch starken Argonzusatz, denn der Vorgang des Zerfalls von H_2^+ unter Aussendung des Kontinuums geht offenbar nur bei Zusammenstößen mit H_2-Molekülen vor sich. Nach **Harnwell** (18) ist aber gerade in Wasserstoff–Argongemischen die Ionisierung durch Stöße zweiter Art, hier also der Vorgang

$$H_2^+ + Ar = Ar^+ + H_2$$

besonders stark, da die Differenz der Ionisierungsspannungen sehr gering ist. Die H_2-Ionen haben also schon vor einem Zusammenstoß mit einem H_2-Molekül ihre Ladung verloren. Man kommt also hier ohne die ad hoc gemachte Annahme **Oldenbergs** aus, daß das Kontinuum sich nur an diejenigen der ultravioletten Banden anschließt, deren Anfangszustand schon Schwingungsenergie besitzt. Es wäre interessant quantitativ zu untersuchen, wieweit die Stärke der Ionisierung durch Stöße zweiter Art mit einer Schwächung des Kontinuums parallel geht. Für Gemische von Neon und Helium mit Wasserstoff z. B. ist keine Schwächung des Kontinuums zu erwarten in Übereinstimmung mit einer Beobachtung von **Oldenberg** (a. a. O. S. 6).

Der Umstand, der zu einer Erklärung des Versuches von **Blackett** und **Franck** führte, nämlich die kleine freie Weglänge der H_2^+-Ionen (vgl. o.), erklärt schließlich auch die oben beschriebene Beobachtung, daß das Kontinuum ebenso wie die Fulcherbanden sich stärker als die übrigen Viellinien auf den Rand der Röhre beschränkt, denn die H_2^+-Ionen werden ja in den Fällen, wo diese Erscheinung auftritt, nur am Rande erzeugt.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, hält die vorgeschlagene neue Theorie des Kontinuums allen den Einwänden stand, die man gegen die verschiedenen bisher aufgestellten Theorien erheben kann, und sie gestattet eine ganze Reihe von Beobachtungstatsachen zwanglos ohne weitere Zusatzhypothesen zu erklären. Befriedigend ist die neue Theorie auch deshalb, weil sie trotz des vorhandenen verschiedenen Verhaltens verschiedener Teile des Kontinuums erlaubt, die Emission desselben durch einen einzigen Vorgang zu erklären.[1]

C. Das Viellinienspektrum

Über das Auftreten des Viellinienspektrums im allgemeinen unter den verschiedenen Entladungsbedingungen ist im Laufe der obigen Ausführungen schon das Wesentliche gesagt worden. Hier sollen nur noch einige speziellere Beobachtungen angeführt werden.

Schon oben wurde auf das von den übrigen Viellinien verschiedene Verhalten des Teiles zwischen H_α und H_β hingewiesen. Er ist fast durchweg bei hohem Druck stärker, bei niedrigem Druck schwächer als die anderen Viellinien. Dieses ist, wie erwähnt, auch schon von Smyth und Brasefield (56) in einer Entladungsröhre mit Elektroden festgestellt worden. An der Gruppe von 12 Linien zwischen λ 4410,8 und λ 4461,0 habe ich im Gegensatz zu ihnen einen solchen Effekt nicht beobachten können. Smyth und Brasefield schließen ja aus ihren Beobachtungen, daß die Emission der Fulcherbanden und der genannten Linien mit dem Auftreten von H_3 zusammenhängt. Damit, daß die Fulcherbanden direkt von H_3 ausgesandt werden, sind auch die Messungen der Linienbreite von Gehrcke und Lau (14) und die Berechnungen des Trägheitsmomentes des Trägers dieser Banden von Richardson und Tanaka (49) verträglich.[2] Nach Richardson (47) gehören die Fulcherbanden jedenfalls dem gleichen Elektronensprung an.

---

[1] Es soll natürlich nicht geleugnet werden, daß das Kontinuum, das sich an die ultravioletten Banden anschließt, auch vorhanden ist. Nur für das gewöhnlich beobachtete ausgedehnte Kontinuum, das sich so einheitlich verhält (vgl. oben), soll die neue Deutung gelten.

[2] Anm. b. d. Korr.: Vgl. jedoch die neueren Rechnungen von Richardson (Proc. Roy. Soc. London 113. S. 368. 1927) im Zusammenhang mit denen von Condon (Proc. Nat. Acad. Amer. 13. S. 466. 1927) nach der Wellenmechanik.

Die beschriebene Druckabhängigkeit wurde nicht beobachtet von **Merton** (36) und **Merton** und **Barrat** (38), die im Gegenteil die Fulcherbanden vor allem bei niedrigem Druck finden. Weiter oben wurde schon erwähnt, daß auch einige wenige meiner Aufnahmen die Fulcherbanden bei niedrigem Druck verhältnismäßig stark zeigen. Mit Bestimmtheit läßt sich das wohl nur durch genauere Intensitätsmessungen entscheiden.

Abgesehen von dem genannten Druckeffekt ist hier auch noch die ebenfalls schon oben angeführte viel mehr gesicherte Tatsache zu erwähnen, daß die Fulcherbanden außer bei niedrigem Druck immer vom Rande der Röhre zur Mitte rascher an Intensität abfallen, wie die übrigen Viellinien. Das ist sehr deutlich in Fig. 8, Taf. XIV zu sehen. Auch unter den nicht zwischen H_α und H_β liegenden Linien sind zweifellos einige vorhanden, die dasselbe Verhalten zeigen. Von einer genaueren Feststellung dieser Linien wurde jedoch abgesehen, da bei der benutzten Dispersion noch vielfach sich Linien überlagerten und außerdem damit genauere Wellenlängenwerte doch nicht festgestellt werden konnten.

Nach **Hughes** und **Lowe** (23), **Gehrcke** und **Lau** (15), **Merton** und **Barrat** (38) u. a. liegt das Anregungsmaximum der Fulcherbanden im Gegensatz zu den anderen Viellinien bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten. Das scheint mir zusammen mit der obigen Beobachtung ein weiteres Argument dafür zu bilden, daß sie das H_3-Molekül zum Träger haben oder zum mindesten, daß ihre Emission irgendwie mit dem Zerfall des $H_3{}^+$-Ions zusammenhängt, denn nur so ist es erklärlich, warum nicht gerade die Fulcherbanden mehr in der Mitte der Röhre auftreten, wo doch die geringere Anregung herrscht. Die $H_3{}^+$-Ionen und mit ihnen die H_3-Moleküle treten eben infolge der kleinen freien Weglänge der ersteren nur am Rande auf. Infolgedessen kann auch in der Mitte keine optische Anregung der Fulcherbanden im Gegensatz zu den übrigen Viellinien stattfinden, was den Effekt verstärkt.

Während an den übrigen Viellinien Unterschiede bisher nur vereinzelt festgestellt worden sind, bestehen recht beträchtliche Unterschiede bei verschiedenen Entladungsbedingungen für die Linien zwischen H_α und H_β. Das ist schon von

Fulcher (13) selbst gezeigt worden und später von **Merton** (36), **Gehrcke** u. **Lau** (15), **Kimura** u. **Nakamura** (26), **Goos** (16), **Lau** (29) u. a. näher untersucht worden. Diese Tatsachen zusammen mit der von **Goos** eingehend untersuchten, recht starken Temperaturabhängigkeit[1]) sprechen wiederum sehr zugunsten der Auffassung, daß das H_3-Molekül Träger der Fulcherbanden ist, denn da dieses im Gegensatz zum H_2-Molekül verhältnismäßig instabil sein wird, werden schon thermische Stöße und andere für das übrige Viellinienspektrum kaum in Betracht kommende Einflüsse den Schwingungszustand von H_3 und damit die relative Intensität der verschiedenen Banden ändern.[2])

Solche Unterschiede sind nun auch auf meinen Aufnahmen ganz deutlich vorhanden. Auf den von **Fulcher** (13) reproduzierten Aufnahmen ist sehr schön zu sehen, daß eine Gruppe von Linien etwa zwischen λ 5700 und λ 5900 in einer Geisslerröhre relativ zu den auf der langwelligen Seite liegenden Banden viel stärker ist, als bei Anregung mit langsamen Kathodenstrahlen (35—45 Volt). Diese Gruppe ist von ihm nicht in die nach ihm benannte Bandengruppe eingeordnet worden. **Gehrcke** und **Lau** [(15) S. 249] heben sie ebenfalls hervor und stellen fest, daß es eine „näherungsweise symmetrische Gruppe (in bezug auf die Wellenlängendifferenzen) von Linien mit näherungsweise symmetrischen Zeemaneffekten“ ist. Auch **Smyth** und **Brasefield** führen diese Gruppe gesondert an, indem sie bemerken, daß sie sich ebenso verhält wie die eigentlichen Fulcherbanden, also auch wahrscheinlich dem H_3 angehört. Bei den oben beschriebenen allgemeinen Beobachtungen über die Fulcherbanden trifft dies ebenfalls zu, ich habe sie deshalb dort in diesen Namen einbegriffen.

---

1) Anm. b. d. Korr.: Vgl. auch die kürzlich erschienene Arbeit von **J. C. McLennan**, **H. G. Smith** u. **C. A. Lea** (Proc. Roy. Soc. A **113**. S. 183. 1927).

2) Anm. b. d. Korr.: Aus diesem Grunde halte ich es auch für verfehlt, wie **Witmer** (Phys. Rev. **28**. S. 1223. 1926) und kürzlich **Niessen** (Zeitschr. f. Phys. **43**. S. 694. 1927) es getan haben, aus dem Glitscherdiagramm speziell aus der ähnlichen Lage von H_α und den Fulcherbanden weitergehende Schlüsse über die Struktur des H_2-Moleküls zu ziehen derart, daß etwa die Fulcherbanden dem Elektronensprung $n = 3$ nach $n = 2$ entsprechen.

In bezug auf die Intensität relativ zu den Fulcherbanden unterliegt nun auch auf meinen Aufnahmen diese Gruppe sehr starken Schwankungen. Immer dann und nur dann, wenn die Balmerserie stark ist, vor allem also im System der drei Ringe, aber auch beim „white stage“ und in dem Zustand, in dem das Viellinienspektrum schon sehr weit reduziert ist, ist diese Gruppe zum mindesten etwa von derselben Stärke wie die langwelligeren Fulcherbanden, wie es auf dem Geisslerröhren-Spektrogramm von Fulcher der Fall ist, meistens aber beträchtlich stärker. Dagegen ist sie auf allen anderen Aufnahmen, selbst auf denen bei niedrigem Druck, also starker Anregung, soweit hier wieder die Balmerserie zurückgedrängt ist, erheblich schwächer als diese, wie bei Fulchers Anregung mit langsamen Kathodenstrahlen. Deutlich ist auch, daß die genannte Gruppe von allen Linien zwischen H_α und H_β bei der allmählichen Reduktion des Viellinienspektrums am längsten zu sehen bleibt. Aus den angeführten Beobachtungen scheint mir zu folgen, daß nicht die Elektronengeschwindigkeit, wie aus den Fulcherschen Beobachtungen zu folgen scheint, sondern die Konzentration des atomaren bzw. molekularen Wasserstoffs die entscheidende Rolle für diese Änderungen spielt. Auch bei der Fulcherschen Geisslerröhren-Aufnahme hat die Intensität der Balmerserie mit der der betrachteten Gruppe erheblich zugenommen.

Die auf der kurzwelligen Seite dieser Gruppe liegenden Fulcherbanden verhalten sich ähnlich wie die auf der langwelligen Seite. Das geht schon aus dem Fulcherschen Spektrogrammen hervor. Dazu kommt nun aber in der elektrodenlosen Ringentladung, daß auch die m. W. bisher noch nicht eingeordneten Linien zwischen H_β und der grünen Lücke der panchromatischen Platten ein ganz ähnliches Verhalten zeigen. Sie sind nur empfindlicher, insofern sie bei allmählicher Zurückdrängung des Viellinienspektrums am ehesten verschwinden, während sie, wenn die Balmerserie schwach ist, meist sehr stark sind.

Bei den im blauen und ultravioletten Teil des Spektrums liegenden Viellinien wurden, wie erwähnt, keine größeren relativen Intensitätsunterschiede gefunden. Ebensowenig war dies bei Kühlung mit flüssiger Luft der Fall. Aufgefallen ist mir nur das von den anderen Linien verschiedene Verhalten der Liniengruppen um λ 4205 und um λ 3680. Gesetzmäßigkeiten in diesem abweichenden Verhalten habe ich jedoch nicht gefunden.

Erwähnt sei hier noch die Beobachtung, daß bei dem Zustand der Entladung, bei dem das in I beschriebene diffuse Leuchten in der ganzen Röhre auftrat, das Spektrogramm keine Intensitätsunterschiede zwischen Rand und Mitte der Röhre zeigte. Es spricht dies für das schon in I vermutete Auftreten metastabiler Zustände, die bisher allerdings bei Wasserstoff noch nicht beobachtet wurden.

Die beschriebenen Beobachtungen über das Viellinienspektrum in der elektrodenlosen Ringentladung bilden natürlich nur einen mehr oder weniger dürftigen Anfang. Es würde für die Kenntnis dieses noch so wenig geklärten Spektrums sicherlich von Nutzen sein, mit größerer Dispersion weitere Messungen, vor allem quantitative Intensitätsmessungen zu machen, denn die elektrodenlose Ringentladung erlaubt wegen der schon in I betonten Freiheit von sekundären Einflüssen durch Elektroden und Verunreinigungen (vgl. auch den folgenden Abschnitt) viel einwandfreiere Schlüsse zu ziehen als andere Entladungsarten.[1])

D. Verunreinigungen

Bei dauernder sorgfältiger Kühlung der Quecksilberfallen traten, trotzdem keine Durchströmung angewandt wurde, außer den Wasserbanden oder statt dessen im Falle des „white stage“ den Siliciumlinien, überhaupt keine Linien von Verunreinigungen auf, auch auf den Aufnahmen, auf denen die Balmerserie so vollständig erscheint, im Gegensatz zu Wood (65, 67) u. a., die Sauerstofflinien und andere Verunreinigungen recht stark finden. Im besonderen traten keine Quecksilberlinien auf. Wenn einmal die Kühlung der Quecksilberfallen schlecht gewesen war, traten die Kohlenwasserstoffbanden λ 4315, λ 3890 und λ 3873 stark auf, die dann erst durch Ausheizen wieder beseitigt werden konnten.

Das unter Umständen so starke Auftreten der Silicium-

---

1) Eine solche Untersuchung soll demnächst im hiesigen Institut ausgeführt werden.

linien ist wohl durch Einwirkung des atomaren, „aktiven" Wasserstoffs auf die nicht mehr durch eine Wasserhaut geschützte Rohrwand zu erklären, wobei zunächst vielleicht, wie Wood (65) vermutet, die Bildung einer Siliciumwasserstoffverbindung erfolgt. Zu bemerken ist dabei noch, daß auch die Siliciumfunkenlinie λ 4128,05 auftritt, die am Rande verstärkt ist, wie es nach der Theorie der elektrodenlosen Ringentladung auch sein muß.

E. Zusammenfassung

1. Das Balmerspektrum. — Es wird zunächst das Verhalten des Balmerspektrums in der elektrodenlosen Ringentladung unter den verschiedenen Entladungsbedingungen beschrieben. In dem inneren blauen der drei hellen verschiedenfarbigen Ringe, die u. U. (vgl. I) die Entladung bilden, tritt die Balmerserie sehr rein und bis zu hoher Gliederzahl auf. Es gelingt so bis zu 23 Linien zu erhalten. Bei Verhinderung der katalytischen Wirkung der Rohrwand gelingt es die Balmerserie auch am Rande so rein zu erhalten, daß erst mit der 18. Linie die ersten Spuren des Viellinienspektrums erscheinen. Das letztere ist so auf weniger als den zehntausendsten Teil reduziert. Auf die Bedeutung dieses Ergebnisses für Feinstrukturuntersuchungen wird hingewiesen.

Infolge dieser Reinheit konnte auch zum erstenmal im Laboratorium das Grenzkontinuum der Balmerserie in Emission erhalten werden. Dasselbe greift ebenso, wie es Paschen für einige Heliumserien fand, ein Stück weit in die Serie über. Hierfür wird eine von der Paschenschen abweichende Erklärung gegeben.

In dem blauen Leuchten wird die Intensitätsverteilung in den ersten Balmerlinien wesentlich anders gefunden, als sie gewöhnlich ist:

$$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma : H_\delta : H_\varepsilon = 1{,}00 : 0{,}95 : 0{,}40 : 0{,}14 : 0{,}05.$$

Diese Intensitätsanomalie zusammen mit dem Auftreten des Grenzkontinuums und einigen anderen Umständen sprechen dafür, daß dieses blaue Leuchten das Wiedervereinigungsleuchten der Protonen und Elektronen ist.

2. Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. — Im Anschluß an eigene und andere Beobachtungen werden vor allem

die Erklärungen von Schüler und Wolf und Blackett und Franck diskutiert. Für die erstere ergibt sich eine anscheinend einwandfreie Widerlegung. Doch auch die letztere ist mit einer Reihe von Beobachtungen nur recht schwer vereinbar. Die vorhandenen Beobachtungen scheinen vielmehr zwangsläufig auf eine neue Erklärung zu führen, daß nämlich die Emission des Kontinuums mit dem Zerfall des H_2^+-Ions zusammenhängt. Hierdurch wird sowohl die Druckabhängigkeit des Kontinuums wie der Versuch von Blackett und Franck (wegen der 15 mal kleineren freien Weglänge) erklärt. Die vorgeschlagene Deutung hält auch allen anderen Einwänden, die gegen die anderen Erklärungen gemacht wurden, stand; sie erklärt vor allem die große Ausdehnung des Kontinuums. Es werden noch eine Reihe von Beobachtungen angeführt, die die neue Auffassung zu bestätigen scheinen.

3. Das Viellinienspektrum. — Es wird mit Smyth und Brasefield vermutet, daß die sogenannten Fulcherbanden mit einigen weiteren Linien dem H_3 angehören, vor allem auch deshalb, weil sie sich meist anders verhalten als die übrigen Viellinien und weil sie außerdem gegen Änderungen der Entladungsbedingungen empfindlicher, und zwar in verschiedener Weise als diese sind. Einige Beobachtungen über verschiedenes Verhalten einzelner Gruppen werden mitgeteilt.

Der Helmholtz-Gesellschaft sei abermals für die Überlassung des Zeiss schen Spektrokomparators gedankt.

Ferner möchte ich wiederum der Studienstiftung des deutschen Volkes für die Ermöglichung meines Studiums herzlich danken.

Schließlich ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. H. Rau auch hier wieder für die dauernde Förderung und Anregung und das ständige Interesse, sowie für die Großzügigkeit, mit der er die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte, aufs herzlichste zu danken.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, September 1927.

Literaturverzeichnis

1) W. Anderson, Ztschr. f. Phys. 38. S. 530. 1926.

2) P. M. S. Blackett u. J. Franck, Ztschr. f. Phys. 34. S. 389. 1925.

3) A. Carst, Ann. d. Phys. 75. S. 665. 1924.

4) W. H. Crew u. E. O. Hulburt, Phys. Rev. 27. S. 800. 1926.

5) W. H. Crew u. E. O. Hulburt, Phys. Rev. 28. S. 936. 1926.

6) W. H. Crew u. E. O. Hulburt, Phys. Rev. 29. S. 843. 1927.

7) K. E. Dorsch u. H. Kallmann, Ztschr. f. Phys. 44. S. 565. 1927.

8) J. Evershed, Phil. Trans. A. 197. S. 399. 1901.

9) J. Franck, Ztschr. f. Phys. 1. S. 2. 1920.

10) J. Franck, Ztschr. f. Phys. 5. S. 428. 1921.

11) J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße.

12) J. M. Freemann, Astrophys. Journ. 64. S. 122. 1926.

13) G. S. Fulcher, Phys. Ztschr. 13. S. 1137. 1912.

14) E. Gehrcke u. E. Lau, Berl. Ber. 1922. S. 453.

15) E. Gehrcke u. E. Lau, Berl. Ber. 1923. S. 242.

16) F. Goos, Ztchr. f. Phys. 31. S. 229. 1925.

17) G. Hansen, Ann. d. Phys. 78. S. 558. 1925.

18) G. P. Harnwell, Phys. Rev. 29. S. 830. 1927.

19) J. Hartmann, Phys. Ztschr. 18. S. 429. 1917.

20) T. R. Hognes u. E. G. Lunn, Phys. Rev. 26. S. 44. 1925.

21) J. Holtsmark, Phys. Ztschr. 20. S. 88. 1919.

22) F. Horton u. A. C. Davies, Phil. Mag. 46. S. 872. 1923.

23) A. Ll. Hughes u. P. Lowe, Phys. Rev. 21. S. 292. 1923.

24) A. Ll. Hughes u. A. M. Skellett, Phys. Rev. 30. S. 11. 1927.

25) V. v. Keussler, Ztschr. f. Phys. 14. S. 19. 1923.

26) M. Kimura u. G. Nakamura, Jap. Journ. Phys. 1. S. 85. 1922.

27) O. Kohl, Die Naturw. 15 S. 31. 1927.

28) R. Ladenburg, Verh. d. Deutsch. Phys.-Ges. 12. S. 54. 1910.

29) E. Lau, Ann. d. Phys. 77. S. 183. 1925.

30) E. Lau, Die Naturw. 14. S. 982. 1926.

31) P. Lowe, Trans. Roy. Soc. Canada (3) 20. III. S. 217. 1926.

32) Th. Lyman, Astrophys. Journ. 60. S. 1. 1924.

33) J. Masson, Nature 92. S. 503. 1914.

34) J. C. McLennan u. P. Lowe, Proc. Roy. Soc. A. 100. S. 217. 1921.

35) J. C. McLennan u. G. M. Shrum, Proc. Roy. Soc. A. 100. S. 182. 1921.

36) T. R. Merton, Proc. Roy. Soc. London A. 96. S. 382. 1919.

37) T. R. Merton, Proc. Roy. Soc. London A. 97. S. 307. 1920.

38) T. R. Merton u. S. Barratt, Phil. Trans. A. 222. S. 369. 1922.

39) T. R. Merton u. J. W. Nicholson, Phil. Trans. Roy. Soc. London 217. S. 237. 1918.

40) T. R. Merton u. J. W. Nicholson, Proc. Roy. Soc. A. 96. S. 112. 1919.

41) Nutting u. Tugman, Bull. Bur. Stand. 7. S. 49. 1911.

42) O. Oldenberg, Ann. d. Phys. 67. S. 69. 1922.
43) O. Oldenberg, Ztschr. f. Phys. 41. S. 1. 1927.
44) L. S. Ornstein u. M. Minnaert, Ztschr. f. Phys. 43. S. 404. 1927.
45) F. Paschen, Berl. Ber. 1926. S. 135.
46) F. Paschen u. E. Back, Ann. d. Phys. 39. S. 897. 1912.
47) O. W. Richardson, Nature 118. S. 116. 1926.
48) O. W. Richardson u. T. Tanaka, Proc. Roy. Soc. London A. 106. S. 640. 1924.
49) O. W. Richardson u. T. Fanaka, Proc. Roy. Soc. London A. 106. S. 663. 1924.
50) J. K. Robertson, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 16. S. 151. 1922.
51) M. Schlesinger, Ztschr. f. Phys. 39. S. 215. 1926.
52) H. Schüler u. K. L. Wolf, Ztschr. f. Phys. 33. S. 42. 1925.
53) H. Schüler u. K. L. Wolf, Ztschr. f. Phys. 35. S. 477. 1925.
54) R. Seeliger u. G. Mierdel, Ztschr. f. Phys. 1. S. 355. 1920.
55) H. D. Smyth, Phys. Rev. 25. S. 452. 1925.
56) H. D. Smyth u. C. J. Brasefield, Proc. Nat. Acad. Amer. 12. S. 443. 1926.
57) A. Sommerfeld u. A. Unsöld, Ztschr. f. Phys. 38. S. 237. 1926.
58) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. S. 255. 1927.
59) J. Stark, Ann. d. Phys. 54. S. 81, 111. 1917.
60) Y. Sugiura, Journ. de Phys. 7. S. 113. 1927.
61) R. Whiddington, Phil. Mag. 46. S. 605. 1923.
62) E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. 12. S. 238. 1926.
63) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 18. S. 530. 1909.
64) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. A. 97. S. 455. 1920.
65) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 42. S. 729. 1921.
66) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. A. 102. S. 1. 1922.
67) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 44. S. 538. 1922.
68) E. Wrede, Ztschr. f. Phys. 41. S. 569. 1927.
69) W. H. Wright, Lick Observatory Bulletin Nr. 291. 1917.

(Eingegangen 18. September 1927)

3. *Zur Thermodynamik disperser Systeme;*
von A. March

Es soll im folgenden der Versuch gemacht werden, die Thermodynamik auf jene Systeme anzuwenden, die nach dem Vorschlag von Wo. Ostwald als dispers bezeichnet werden und aus zwei Phasen bestehen, von denen die eine, die disperse, in Form kleiner Partikeln in der anderen, dem Dispersionsmittel, verteilt ist. Die besonderen Eigentümlichkeiten dieser als Suspensionen, Emulsionen, Nebel, Schäume, Rauche bekannten Systeme werden durch die außerordentlich große Grenzfläche bedingt, in der die beiden Phasen miteinander in Berührung stehen und müssen daher um so auffallender in Erscheinung treten, je kleiner die Teilchen der dispersen Phase sind. Schon aus diesem Grunde richtet sich das Interesse in erster Linie auf jene hochdispersen Systeme, die schon frühzeitig durch ihre merkwürdigen Eigenschaften die Aufmerksamkeit der Forschung auf sich lenkten: die kolloiden Lösungen. Die disperse Phase ist in ihnen so weitgehend aufgeteilt, daß in den extremsten Fällen die Systeme sich nur wenig von den echten Lösungen unterscheiden. Zu den kolloiden Lösungen werden alle jene Systeme gerechnet, die in einem flüssigen Dispersionsmittel Teilchen enthalten, deren Durchmesser in der Größenordnung zwischen 10^{-7} und 10^{-5} cm liegt. Bedenkt man die große Ausdehnung, die bei einer derart feinen Verteilung die gesamte Grenzfläche der dispersen Phase annimmt, so leuchtet ein, daß auf das thermodynamische Verhalten des Dispersoids die Grenzflächenspannung einen entscheidenden Einfluß nehmen wird. Nun hat es keine Schwierigkeit, die Wirkung der Oberflächenspannung auf das Gleichgewicht anzugeben, das sich zwischen einem *einzelnen* (kugeligen) Teilchen und einer zweiten ausgedehnten Phase ausbildet; es sei an die allbekannten Formeln erinnert, die Lord Kelvin sowie J. J. Thomson für den Dampfdruck eines elektrisch ungeladenen bzw. geladenen Flüssigkeitstropfen, Wilh. Ostwald für die Sättigungskonzentration kleiner Kristalle entwickelt haben. Indessen ist diese Art von Einfluß für die Theorie der dispersen Systeme und insbesondere der Kolloide von nebensächlicher Bedeutung, weil es sich in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle um Teilchen handelt, deren Löslichkeit so gering ist, daß sie ohne merklichen Fehler vernachlässigt werden kann. Weit wesentlicher sind die Wirkungen, die sich daraus ergeben, daß die gesamte freie Oberflächenenergie sich zu verkleinern sucht, also auf eine Vereinigung der dispergierten Teilchen zielt. Es wird aus der nachfolgenden Untersuchung hervorgehen, daß es Schwierigkeiten macht, zahlenmäßig zu erklären, warum die Teilchen eines beständigen Soles diesem Streben der Grenzflächenspannung nicht nachgeben. Wohl sind in einem dispersen System eine Reihe von Faktoren wirksam, die einer Vereinigung der Teilchen entgegenarbeiten, aber die Rechnung ergibt, daß unter ihnen gerade diejenigen, aus denen man vielfach die Beständigkeit kolloider Lösungen erklären zu können meint, die Koagulation nicht verhindern könnten. So hält insbesondere die Annahme, die Stabilität eines Soles werde durch eine elektrische Ladung der Teilchen bedingt, einer näheren Prüfung nicht stand. Es steht allerdings außer Zweifel, daß diese Ladung, die durch Adsorption von Ionen zustandekommt und sich in Form einer mehr oder minder diffusen Doppelschicht an der Oberfläche der dispergierten Partikeln ausbildet, für die Beständigkeit des Systems von größter Bedeutung ist. Denn wie aus den Untersuchungen von R. Ellis[1]) und F. Powis[2]) hervorgeht, beruht der bekannte koagulierende Einfluß eines Elektrolyten auf (hydrophobe) Sole eben darauf, daß die Teilchen durch die zugesetzten Ionen entladen werden. Nach Powis beginnt eine Ölemulsion bei Elektrolytzusatz zu koagulieren, sowie die Potentialdifferenz ζ der Doppelschicht unterhalb eines gewissen kritischen Wertes von 0,03 Volt gesunken ist. Spätere Untersuchungen ergaben das Bestehen eines derartigen kritischen Potentials von ungefähr derselben Größe auch für A_2S_3-Sole, wenn auch hier der Wert mit der Art des Elektrolyten etwas differierte. Es ist also jedenfalls für die Beständigkeit eines dispersen Systems eine gewisse Mindestladung der Teilchen notwendig. Aber es erscheint andererseits ausgeschlossen, daß sich die Beständigkeit allein auf die Abstoßung dieser Ladungen zurückführen ließe. Denn wie die Rechnung ergibt, wäre das bei Ölemulsionen gemessene Potential von 0,03 Volt viel zu klein, um das Zusammenfließen der emulgierten Teilchen verhindern zu können.

---

[1]) R. Ellis, Ztschr. f. phys. Chem. 78. S. 321. 1912; 80. S. 597. 1912.

[2]) F. Powis, Ztschr. f. phys. Chem. 89. S. 186. 1914.

Es müssen daher sicher noch andere Kräfte der Koagulation entgegenwirken und man hat die wichtigste derselben ziemlich früh erkannt. Alle Erfahrungen weisen darauf hin, daß für die Beständigkeit eines Soles oder einer Emulsion die Anwesenheit gewisser Fremdstoffe unerläßlich ist. So gelingt beispielsweise die Herstellung einer stabilen Öl-Wasseremulsion nicht, wenn Öl und Wasser in reinem Zustand verwendet werden, man benötigt außer den beiden Flüssigkeiten noch einen dritten Stoff (Emulgator). Es ist also offenbar von größter Wichtigkeit, daß den dispergierten Teilchen die Möglichkeit gegeben wird, an ihrer Oberfläche Fremdstoffe zu adsorbieren. Diese Adsorption muß schon deshalb die Beständigkeit günstig beeinflussen, weil sie die Grenzflächenspannung erniedrigt und damit die Tendenz der Teilchen, zusammenzufließen, vermindert. Viel bedeutungsvoller erscheint aber ein anderer Umstand: die Adsorption hat zur Folge, daß sich um jedes Teilchen eine schützende Hülle aus einer, wie Donnan[1]) meint, „sehr zähen, vielleicht sogar gelatinösen" Flüssigkeit bildet, die erst an einer Stelle durchbrochen werden muß, wenn sich das Teilchen mit einem andern soll vereinigen können. Die Existenz eines derartigen hochviskösen Häutchens ist bereits früher von Ramsden[2]) vermutet und in ihrer Bedeutung richtig eingeschätzt worden. Es kann kein Zweifel sein, daß es in erster Linie dieses Häutchen ist, das durch den Widerstand, den es einem Zerreißen entgegensetzt, die Stabilität des Systems herbeiführt. Es verhindert die gegenseitige Berührung zweier Teilchen und läßt daher die Grenzflächenspannung nicht zur Wirksamkeit kommen. Die Tatsache, daß auch bei der Koagulation, wenigstens in den ersten Stadien, nicht eine Verschmelzung, sondern lediglich eine Aneinanderlagerung der Teilchen stattfindet, daß also auch dann, wenn keine elektrische Abstoßung wirkt, eine unmittelbare Berührung der Teilchen nicht zustandekommt, spricht deutlich genug für die Kraft, mit der die dünnen Hüllen einer Zerstörung widerstehen. Es wird aus dem Folgenden hervorgehen, daß nur diese Widerstandskraft die Stabilität eines Soles verständlich erscheinen läßt.

---

[1]) F. G. Donnan u. H. F. Potts, Koll.-Ztschr. 7. S. 208. 1910.

[2]) W. Ramsden, Ztschr. f. phys. Chem. 47. S. 336. 1904.

Es ergibt sich indessen, wenn man die Wichtigkeit des Adsorptionshäutchens zugibt, die Schwierigkeit, die Stabilität der echten molekulardispersen Lösungen zu begreifen. Wenn eine echte Lösung auch als einphasig zu gelten hat, so hindert doch nichts, sie als Grenzfall eines zweiphasigen Systems vom höchsten Dispersitätsgrad aufzufassen und den gelösten Molekülen eine gewisse Grenzflächenspannung zuzuschreiben, womit ja nur den Anziehungskräften, die zwischen den Molekülen wirksam sind, eine andere Deutung gegeben ist. Hier sind nun die Teilchen vor der gegenseitigen Anziehung durch kein Adsorptionshäutchen geschützt[1]), und es wirken auch keine elektrischen Abstoßungen, so daß für die höchstdispersen Systeme andere Stabilitätsbedingungen zu gelten scheinen als für die kolloid- und grobdispersen. Der Grund dieses abweichenden Verhaltens ist darin zu suchen, daß bei den Lösungen die Wärmebewegung allein imstande ist, die Vereinigung der Teilchen zu verhindern. Dieser dispergierende Einfluß der Wärmebewegung ist natürlich auch bei den eigentlich dispersen Systemen vorhanden, doch wird sich zeigen, daß er mit zunehmendem Teilchenradius rasch auf Null abnimmt.

---

[1]) Gewisse Erfahrungen weisen allerdings darauf hin, daß auch die Moleküle einer echten Lösung eine Verbindung mit den Molekülen des Lösungsmittels eingehen, so daß man sich nach Kohlrausch in einer wäßrigen Lösung die gelösten Moleküle von einem Wassermantel umgeben zu denken hat. Es gibt aber zweifellos Fälle, z. B. eine Lösung von Toluol in Benzol, in denen eine derartige Wechselwirkung zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels nicht stattfindet.

Alles in allem wirken also in einem Dispersoid dem Streben der Grenzflächenspannung drei Faktoren entgegen: elektrische Ladung, Adsorptionsschicht und Wärmebewegung, und es wird nun die Aufgabe der Theorie sein, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen die entgegengesetzten Einflüsse einander das Gleichgewicht halten.

Wir betrachten dazu den Fall, daß in einem flüssigen Dispersionsmittel, das in der Menge von n Grammolekülen gegeben sei, eine gewisse Anzahl $\mathfrak{N}$ von Partikeln verteilt werden. Wir setzen voraus, daß die (flüssigen oder festen) Partikeln kugelig und anfangs alle von gleicher Größe (Radius r) seien. Von einer elektrischen Ladung der Teilchen sowie vom Vorhandensein einer Adsorptionshülle sehen wir vorerst ab, nehmen also an, daß den Teilchen ohne weiteres die Möglichkeit einer Verschmelzung gegeben sei. Überlassen wir das System sich selbst, so wird es durch Vereinigung und weitere Aufteilung der ursprünglich gleich großen Partikeln zur Bildung von Teilchen kommen, die 2-, 3- ... bzw. $\frac{1}{2}$-, $\frac{1}{3}$- ... mal so groß sind als die ursprünglichen; allgemein ist die Entstehung von Teilchen möglich, deren Masse zu der der Ausgangsteilchen in einem beliebigen rationalen Verhältnis steht. Es seien nun, wenn das System den Gleichgewichtszustand erreicht hat, von den ursprünglichen Teilchen noch $\mathfrak{N}_1$ vorhanden, während die übrigen sich in $\mathfrak{N}_2$-Teilchen von der doppelten, $\mathfrak{N}_3$ von der dreifachen Masse usw. verwandelt haben. Zur thermodynamischen Bestimmung der Zahlen $\mathfrak{N}_i$ eignet sich am bequemsten die Methode des isotherm-isobaren Potentials Φ, das in einem auf konstanter Temperatur und unter konstantem Druck gehaltenen System einem Maximum zustrebt, so daß der Gleichgewichtszustand durch die Bedingung $\delta \Phi = 0$ gekennzeichnet ist. Da Φ definiert ist durch $\Phi = S - \frac{E + pv}{T}$, unter S und E die Energie und Entropie des Systems verstanden, so kommt es vor allem darauf an, die beiden Größen S und E eines dispersen Systems in der Abhängigkeit von p und T sowie von den Zahlen $\mathfrak{N}_0$, $\mathfrak{N}_1$ ... zu ermitteln. Die Aufstellung des Entropieausdruckes S nun und damit die Möglichkeit einer thermodynamischen Theorie überhaupt wird ermöglicht durch die von Einstein und Smoluchowski aus dem Studium der Brownschen Molekularbewegung gewonnene Erkenntnis, daß in einem dispersen System sich jedes Teilchen wie ein einzelnes Gasmolekül bewegt und daß daher die Teilchen auf eine für sie undurchlässige Wand denselben osmotischen Druck bewirken, wie ihn eine gleich große Zahl von gelösten Molekülen oder Gasmolekülen ausüben würde. Auf Grund dieses Satzes, der sich in allen Folgerungen durchaus bewährt hat und daher als gesichert gelten kann, läßt sich jedes disperse System als eine verdünnte Lösung auffassen, die in n_0 Molen eines Lösungsmittels $n_1 = \frac{\mathfrak{N}_1}{N}$ Mole einer Molekülgattung 1, $n_2 = \frac{\mathfrak{N}_2}{N}$ Mole einer Molekülgattung 2 usw. enthält. Die Division der Zahlen $\mathfrak{N}_i$ durch die Avogadrosche Zahl N ist notwendig, um auf Grammoleküle umzurechnen. Gemäß der Theorie der verdünnten Lösungen können wir daher den Ausdruck für die Entropie S zunächst in der Form schreiben:

$$\begin{aligned} S = {} & n_0 s_0 + n_1 s_1 + n_2 s_2 + \ldots \\ & - R(n_0 \log c_0 + n_1 \log c_1 + n_2 \log c_2 + \ldots), \end{aligned}$$

wobei c_i die Konzentration der Molekülgattung i $\frac{n_i}{n_0 + n_1 + n_2 + \ldots}$ bedeutet. $n_i s_i = \frac{\mathfrak{N}_i}{N} s_i$ ist die gesamte Entropie der $\mathfrak{N}_i$ Teilchen von der Gattung i; ein Teil dieser Entropie bezieht sich auf die Grenzfläche $\mathfrak{N}_i f_i$ der Teilchen (f_i ist die Oberfläche einer einzelnen Partikel) und wir wollen im folgenden diesen Teil, der sich in der Form $\mathfrak{N}_i f_i s'$ schreiben läßt, gesondert in Rechnung setzen. s' ist die Entropie der Oberflächeneinheit und führt keinen Index, weil ja die Oberfläche für alle Teilchen dieselbe Beschaffenheit hat. Verstehen wir also von jetzt ab unter $n_i s_i$ die gesamte Entropie der Teilchengattung i abzüglich jenes Teiles, der auf die Oberfläche entfällt, so wird

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} S = {} & n_0 s_0 + \frac{1}{N}(\mathfrak{N}_1 s_1 + \mathfrak{N}_2 s_2 + \ldots) \\ & - \frac{R}{N}(N n_0 \log c_0 + \mathfrak{N}_1 \log c_1 + \mathfrak{N}_2 \log c_2 + \ldots) \\ & + s'(\mathfrak{N}_1 f_1 + \mathfrak{N}_2 f_2 + \ldots). \end{aligned} \right.$$

Entsprechend ergibt sich für die Energie E des Systems:

$$(2)\qquad \begin{cases} E = n_0 e_0 + \frac{1}{N}(\mathfrak{N}_1 e_1 + \mathfrak{N}_2 e_2 + \ldots) \\ \quad + e'(\mathfrak{N}_1 f_1 + \mathfrak{N}_2 f_2 + \ldots, \end{cases}$$

wobei e' die Energie der Oberflächeneinheit bedeutet. Schließlich ist das Volumen v gegeben durch

$$v = n_0 v_0 + \frac{1}{N}(\mathfrak{N}_1 v_1 + \mathfrak{N}_2 v_2 + \ldots).$$

Für das Potential Φ erhalten wir daraus:

$$\Phi = n_0\left(s_0 - \frac{e_0 + p v_0}{T}\right) + \frac{\mathfrak{N}_1}{N}\left(s_1 - \frac{e_1 + p v_1}{T}\right) + \ldots$$
$$- \frac{R}{N}(N n_0 \log c_0 + \mathfrak{N}_1 \log c_1 + \ldots) + \left(s' - \frac{e'}{T}\right)(\mathfrak{N}_1 f_1 + \ldots).$$

Führen wir für die lediglich von den Variabeln p und T abhängigen Ausdrücke $s_i - \frac{e_i + p v_i}{T}$ die Abkürzung φ_i ein und beachten wir weiter, daß $s' - \frac{e'}{T} = - \frac{1}{T}(e' - T s') = - \frac{\alpha}{T}$, unter α die Grenzflächenspannung verstanden, so erhalten wir für Φ einfacher:

$$(3)\qquad \begin{cases} \Phi = n_0 \varphi_0 + \frac{\mathfrak{N}_1}{N}\varphi_1 + \ldots \\ \quad - \frac{R}{N}(N n_0 \log c_0 + \mathfrak{N}_1 \log c_1 + \ldots) \\ \quad - \frac{\alpha}{T}(\mathfrak{N}_1 f_1 + \ldots). \end{cases}$$

Das Gleichgewicht ist nun dadurch ausgezeichnet, daß für jede bei konstanter Temperatur und konstantem Druck vorgenommene virtuelle Zustandsänderung die Variation von Φ verschwindet, daß also, wenn die Zahlen $\mathfrak{N}_i$, bei konstant gehaltener Masse der dispersen Phase, abgeändert werden in $\mathfrak{N}_i + \delta \mathfrak{N}_i$, die Bedingung erfüllt sein muß:

$$(4)\qquad \begin{cases} \delta \Phi = \frac{1}{N}(\delta \mathfrak{N}_1 \varphi_1 + \delta \mathfrak{N}_2 \varphi_2 + \ldots) \\ \quad - \frac{R}{N}(\delta \mathfrak{N}_1 \log c_1 + \delta \mathfrak{N}_2 \log c + \ldots) \\ \quad - \frac{\alpha}{T}(\delta \mathfrak{N}_1 f_1 + \delta \mathfrak{N}_2 f_2 + \ldots) = 0. \end{cases}$$

Die Glieder, die von der Variation der Logarithmen herrühren, entfallen, weil

$$n_0 \delta \log c_0 + n_1 \delta \log c_1 + \ldots = n \delta(c_0 + c_1 + \ldots) = 0.$$

Wenden wir die Gleichung (4) auf den Fall an, daß $\delta\mathfrak{N}_1$ Teilchen der Gattung 1 sich zu $\frac{1}{2}\delta\mathfrak{N}_1$ Teilchen der Gattung 2 vereinigen, so entsteht wegen $\delta\mathfrak{N}_2 = -\frac{1}{2}\delta\mathfrak{N}_1$, $\delta\mathfrak{N}_3 = \delta\mathfrak{N}_4 = \ldots = 0$:

$$\frac{1}{N}\left(\varphi_1 - \frac{\varphi_2}{2}\right) - \frac{R}{N}\log\frac{c_1}{\sqrt{c_2}} - \frac{\alpha}{T}\left(f_1 - \frac{f_2}{2}\right) = 0$$

oder

$$\log\frac{c_1}{c_1^{\,2}} = -\frac{1}{R}(2\varphi_1 - \varphi_2) + \frac{\alpha}{kT}(2f_1 - f_2), \tag{5}$$

wobei $k = \frac{R}{N}$ die Bolzmannsche Konstante bedeutet. Allgemein ergibt sich für die Konzentration c_i der $i$ten Teilchengattung:

$$\log\frac{c_1}{c_1^{\,2}} = -\frac{1}{R}(i\varphi_1 - \varphi_i) + \frac{\alpha}{kT}(if_1 - f_i), \tag{6}$$

eine Gleichung, die aus der Forderung folgt, daß jede der i Teilchengattungen mit der ersten im Gleichgewicht stehen muß. Es ist nicht überflüssig, sich davon zu überzeugen, daß, wenn die Gleichungen (6) erfüllt sind, die verschiedenen Teilchengattungen dann auch untereinander im Gleichgewicht stehen. Zum Beweis betrachten wir die Gattung 4, deren Teilchen durch Vereinigung von 4 einfachen, aber auch durch die von 2 Doppelteilchen entstehen können. Die erstere Entstehung $\delta\mathfrak{N}_4 = -\frac{1}{4}\delta\mathfrak{N}_1$ ergibt für c_4 die Gleichung:

$$\log\frac{c_1^{\,4}}{c_4} = \frac{1}{R}(4\varphi_1 - \varphi_4) - \frac{\alpha}{kT}(4f_1 - f_4), \tag{7}$$

die zweite dagegen ($\delta\mathfrak{N}_4 = -\frac{1}{2}\delta\mathfrak{N}_2$):

$$\log\frac{c_2^{\,2}}{c_4} = \frac{1}{R}(2\varphi_2 - \varphi_4) - \frac{\alpha}{kT}(2f_2 - f_4).$$

Diese letztere Gleichung folgt aber auch aus (5) und (7), womit gezeigt ist, daß das Gleichgewicht zwischen den Gattungen (1) und (4) auch das zwischen (2) und (4) nach sich zieht.

Wir knüpfen nun die weiteren Überlegungen an die Gleichung (5) an, die über die Konzentration c_2 der Doppelteilchen Auskunft gibt. Um aus dieser Gleichung Schlüsse ziehen zu können, ist es notwendig, sich zuerst über die Größenordnung des Gliedes $2\varphi_1 - \varphi_2$ klar zu werden. φ wurde oben definiert als das gesamte thermodynamische Potential eines Grammoleküls einer bestimmten Teilchenart, abzüglich jenes Teiles, der durch die Beschaffenheit der Grenzfläche zustandekommt. Wir beachten nun, daß den Teilchen eine doppelte Art der Wärmebewegung zukommt, nämlich eine innere, die in der relativen Bewegung der Moleküle zueinander besteht, und eine äußere, die das Teilchen als Ganzes ausführt. Demgemäß läßt sich die Funktion φ in zwei Teile φ' und φ'' sondern; die erstere bezieht sich auf die innere Wärmebewegung und ändert sich bei der Vereinigung zweier Teilchen deshalb, weil dabei eine gewisse Zahl von Molekülen, die bisher der Oberfläche angehörten und deshalb zu φ' nichts beitrugen, in das Innere wandern und dessen Wärmebewegung vermehren. Die Masse dieser Moleküle ist $(2f_1 - f_2)\cdot\sigma$, wenn σ die Dichte der Oberflächenschichte bedeutet, ihr thermodynamisches Potential daher $(2f_1 - f_2)\,\sigma\,\frac{\varphi'}{M}$. M ist das Molekulargewicht der Teilchen; die Division durch M ist notwendig, weil sich φ' auf ein Mol bezieht und man auf die Masseneinheit umzurechnen hat. Für den Beitrag der Funktion φ' zu $2\varphi_1 - \varphi_2$ ergibt sich daher:

$$2\varphi_1' - \varphi_2' = - N(2f_1 - f_2)\,\sigma\,\frac{\varphi'}{M'},$$

so daß jetzt

$$\log\frac{c_2}{c_1^{\,2}} = -\frac{1}{R}(2\varphi_1'' - \varphi_2'') + (2f_1 - f_2)\left(\frac{\alpha}{kT} + \frac{\sigma\varphi'}{kM}\right) \tag{8}$$

wird. Was nun das Potential φ'' betrifft, das der äußeren Wärmebewegung der Teilchen entspricht, so wird seine Bestimmung von Einstein und Smoluchowski ermöglicht, daß die Teilchen sich wie Gasmoleküle bewegen und einen osmotischen Druck hervorrufen, der das Gesetz idealer Gase erfüllt. Also kommt einem dispersen System vermöge der äußeren Wärmebewegung der Teilchen dieselbe freie Energie und daher auch dasselbe isotherm-isobare Potential φ'' wie einem idealen Gas zu, d. h. es ist $\varphi_1'' = \varphi_2''$ von der Form

$$C_p \log T - R\log p - \frac{a}{T} + b,$$

ein Ausdruck, der von der Größenordnung R ist.

Auf Grund dieser Größenordnung von φ'' läßt sich nun aus der Gleichung (8) eine bestimmte Folgerung ziehen. Wir setzen in dieser Gleichung $f_1 = 4\pi r^2$, somit $f_2 = 4\pi r^2 \sqrt[3]{2^2}$ und sehen vom Glied $\sigma\,\varphi'/k\,M$ ab, da eine Überschlagsrechnung ergibt, daß dieses Glied in den allermeisten Fällen gegen $\alpha/k\,T$ vernachlässigt werden kann. Es wird dann

$$\log\frac{c_2}{c_1^{\,2}} = -\frac{1}{R}\,\varphi'' + \frac{4\pi r^2 (2 - \sqrt[3]{4})\,\alpha}{k\,T}. \tag{9}$$

Da nun in dieser Gleichung das erste Glied rechts von der Größenordnung 1 ist, so darf, wenn c_2 nicht ungeheuer groß gegen c_1 werden soll, d. h. wenn es nicht zu einer völligen Verschmelzung der Teilchen kommen soll, auch das zweite Glied dieselbe Größenordnung nicht übersteigen. Andernfalls würde nicht nur c_2 sehr groß gegen c_1, sondern in verstärktem Grad c_4 sehr groß gegen c_2 usw., was eben bedeutet, daß die Konzentration einer jeden Teilchengattung Null wird, die Teilchen also sich zu einem einzigen Körper vereinigen. Ist also a eine Zahl von der Größenordnung 1 oder äußerstenfalls 10^1, so können sich die Teilchen vom Radius r nur erhalten, wenn $\frac{4\pi r^2\, 0{,}4\,\alpha}{k\,T} < a$, woraus für r, wenn wir für k den Wert $1{,}37 \cdot 10^{-16}$ einsetzen und $T = 300$ nehmen, die obere Grenze

$$\sqrt{\frac{1{,}37 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{1{,}6\,\pi\,\alpha}} = 10^{-8}\sqrt{\frac{82\,a}{\alpha}}\ \mathrm{cm}$$

folgt.

Die Grenzflächenspannung α ist für Systeme Fest-Flüssig, die in erster Linie in Betracht kommen, wenig genau bekannt. Versuche von Wilh. Ostwald[1]) und G. A. Hulett[2]) über die erhöhte Löslichkeit kleiner Kristalle (die Löslichkeitserhöhung ist eine Wirkung der Grenzflächenspannung) ergaben für Gips gegen Wasser einen Wert von $\alpha = 1050$ dyn cm^{-1}, für Bariumsulfat-Wasser $\alpha = 1300$. Man kann also die Größenordnung von α für fest-flüssige Systeme wohl von der Größenordnung 10^3 annehmen. Für Systeme Flüssig-Flüssig sind die Grenzflächenspannungen bedeutend kleiner und etwa von der Größenordnung 10^1, wenigstens soweit es sich um Flüssigkeitspaare handelt, die Emulsionen bilden können; so ist beispielsweise für Öl-Wasser $\alpha = 48$, für Benzol-Wasser 32,6 dyn cm^{-1}. Aus diesen Werten folgt aber, daß die im Ausdruck für r auftretende Wurzel auch dann, wenn man α von der Größenordnung 10^1 annimmt, also eine weitgehende Verschmelzung der Teilchen zuläßt, den Wert 10 nicht übersteigt und diesen Wert nur im Falle eines besonders kleinen α erreicht. Im allgemeinen ist die Wurzel von der Größenordnung 1 und daher ist für den Teilchenradius r die obere Grenze, oberhalb welcher die Teilchen in endlicher Konzentration nicht existenzfähig sind, von der Größenordnung 10^{-8} cm, also von molekularen Dimensionen, so daß sich der Satz aussprechen läßt: *Die Wärmebewegung für sich allein vermag nur Systeme stabil zu erhalten, in denen die disperse Phase bis an die Moleküle oder nahe bis an die Moleküle aufgeteilt ist, die also entweder echte Lösungen sind oder aber zwischen den echten Lösungen und den kolloiden Systemen vom höchsten Dispersitätsgrad* ($r = 10^{-7}$ *cm*) *liegen.*

---

[1]) Wilh. Ostwald, Ztschr. f. phys. Chem. 34. S. 496. 1900.

[2]) G. A. Hulett, Ztschr. f. phys. Chem. 37. S. 385. 1901.

Dieser Satz gibt ein bedeutungsvolles Merkmal an, das die echten Lösungen und die ihnen nahestehenden submolekularen Systeme von den eigentlichen Kolloiden unterscheidet und läßt es verständlich erscheinen, warum trotz der Stetigkeit des Überganges, der zwischen den beiden Arten von Systemen besteht, die Kolloide vermöge einer Reihe von Eigenschaften, die nicht unmittelbar aus der Größe der Teilchen verständlich sind, als eigene Klasse den echten Lösungen gegenüberstehen. Während es bei den letzteren allein die Wärmebewegung der Teilchen ist, die dem System seine Beständigkeit sichert, müssen bei den Kolloiden noch andere Faktoren (elektrische Ladungen, Adsorptionshäutchen) mitwirken, um ein Zusammenfließen der Teilchen zu verhindern, und eben dies ist der Grund, warum die beiden Systeme sich gewissen Einflüssen gegenüber ganz verschieden verhalten. Es könnte die Frage aufgeworfen werden, ob es nicht überhaupt zweckmäßig wäre, die echten Lösungen durch die Art ihrer Beständigkeit zu charakterisieren und zu ihnen alle jene Dispersoide zu rechnen, deren Stabilität ausschließlich durch die Wärmebewegung zustandekommt. Möglicherweise würde sich aber dann die Notwendigkeit ergeben, gewisse Dispersoide, die man bisher bedenkenlos zu den echten

Lösungen zählte, anders aufzufassen; denn es ist bei einer besonders starken Grenzflächenspannung oder einer besonderen Größe der Moleküle denkbar, daß die für den Teilchenradius r berechnete obere Grenze auch dann nicht erreicht wird, wenn der disperse Stoff sich bis zu den Molekülen aufteilt. In diesem Fall würde die Wärmebewegung allein für die Beständigkeit des Systems nicht ausreichen, sondern es müßte noch die Adsorption hinzutreten, um die Stabilität herbeizuführen, so daß das System trotz seiner molekulardispersen Natur im Sinne des obigen Vorschlages nicht als echte Lösung gelten dürfte. Nun weisen ja tatsächlich die Lösungen von Stoffen mit extrem großen Molekülen alle Eigenschaften eines Kolloids auf, so daß man sie von jeher als (hydrophile) Sole aufgefaßt hat. Es kann indessen auch bei zweifellos echten Lösungen niedermolekularer Stoffe sein, daß die Wärmebewegung allein dem Streben der Grenzflächenspannung nicht das Gleichgewicht zu halten vermag und die Beständigkeit nur dadurch zustandekommt, daß die Moleküle sich mit einer schützenden Wasserhülle (im Sinne Kohlrauschs) umgeben, wodurch die Vereinigung der Teilchen verhindert wird. Wollte man nun den gemachten Vorschlag aufgreifen, so müßte man Systeme dieser Art (zu denen vielleicht eine große Zahl von Lösungen gehört) von den „echten" Lösungen ausschließen, ein Vorgang, der wohl kaum zweckmäßig erscheint.

Über das Verhalten von Systemen, in denen ausschließlich die Wärmebewegung als dispergierender Faktor wirkt, gibt die Gleichung (9) Auskunft, nach der das Verhältnis c_2/c_1^2 außer vom Radius r der Teilchen von der Grenzflächenspannung α und der Temperatur T abhängt. Was zunächst den Einfluß des Teilchenradius r betrifft, so nimmt c_2/c_1^2 bei gegebenem α und T mit r nach einem Exponentialgesetz zu, wird also rasch unendlich groß. Da $\frac{c_2}{c_1^2} = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{n}{n_1}$, unter n die gesamte Molekülzahl des Systems verstanden, so kann die Zunahme des Verhältnisses sowohl durch den Faktor n_2/n_1 als auch durch n/n_1 zustandekommen. Der erste Faktor kommt zur Geltung, wenn im Lösungsmittel zu große Teilchen in zu großer Zahl erzeugt werden; es verschmelzen dann nahezu alle Teilchen, so daß n_1 verschwindend klein gegen n_2 wird. Ist dagegen von vornherein die Zahl der Teilchen entsprechend gering, so wird das Verhältnis c_2/c_1^2 schon durch den Faktor n/n_1 groß und es bleibt n_2/n_1 klein, d. h. es kommt in diesem Fall zu keiner erheblichen Kondensation. Prinzipiell lassen sich also wärmestabile Systeme von jeder beliebigen Teilchengröße herstellen, wenn nur die Konzentration genügend klein gewählt wird; die zulässige Konzentration wird aber für Systeme von $r = 10^{-7}$ cm aufwärts verschwindend klein, so daß der oben ausgesprochene Satz praktisch in Gültigkeit bleibt.

Entsprechende Überlegungen wie für den Teilchenradius r gelten für die Grenzflächenspannung α sowie die Temperatur T; das größere α begünstigt die Kondensation, während wachsende Temperatur sie vermindert. Bei zu großem α werden sich auch echte Lösungen nur in geringen Konzentrationen herstellen lassen. Was den Einfluß der Temperatur betrifft, so liegen einige Beobachtungen vor, die in Übereinstimmung mit der Theorie darauf hinweisen, daß mit wachsender Temperatur sich der Dispersitätsgrad eines Systems vergrößert.

Eine Änderung des Dispersitätsgrades ist nach Gleichung (9) auch zu erwarten, wenn in einer gegebenen Lösung die Konzentration c_1 durch Zusatz von Teilchen vergrößert wird. Da nach (9) das Verhältnis $\frac{c_2}{c_1^2} = \frac{n_2}{n_1} \frac{n}{n_1}$ von n nicht abhängt, so muß die durch den Zusatz bewirkte Verkleinerung des Faktors n/n_1 notwendig eine Vergrößerung des Verhältnisses n_2/n_1 zur Folge haben, d. h. *es muß sich der Dispersitätsgrad einer Lösung mit wachsender Konzentration verkleinern.* Tatsächlich läßt sich z. B. beobachten, daß eine Rohrzuckerlösung, die in verdünntem Zustand zweifellos eine echte Lösung darstellt, bei höheren Konzentrationen die Eigenschaften eines kolloiddispersen Systems annimmt¹); ganz entsprechend verhalten sich Lösungen von Aluminiumsulfat und besonders solche von Farbstoffen. Wo. Ostwald hat für diese Art von Dispersoiden, deren Dispersitätsgrad von der Konzentration abhängt, den Namen „konzentrationsvariable Systeme“ vorgeschlagen. Wenn auch gegen diesen Vorschlag grundsätzlich nichts einzuwenden ist, so muß doch nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die der Bezeichnung zugrunde liegende Eigenschaft *allen* dis-

---

1) Beispielsweise einen positiven Tyndalleffekt gibt.

persen Systemen zukommt, wenn sie auch nicht immer mit derselben Deutlichkeit in Erscheinung treten wird.

Gehen wir nun dazu über, den Einfluß zu untersuchen, den eine *elektrische Ladung der Teilchen* auf die Beständigkeit eines dispersen Systems ausübt. Es wurde bereits erwähnt, daß die Teilchen einer kolloiden Lösung ebenso wie die von groben Suspensionen und Emulsionen sich durch Adsorption von Ionen mit einer elektrischen Doppelschicht umgeben, deren Dicke δ sich etwa auf $5 \cdot 10^{-7}$ cm schätzen läßt.[1] Die Potentialdifferenz ζ dieser Doppelschicht (von **Freundlich** elektrokinetisches Potential genannt) berechnet sich aus der Ladung e zu $\zeta = \frac{e\delta}{\varepsilon r (r+\delta)}$, wobei ε die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bedeutet. Für nicht zu kleine Teilchen kann man ζ einfacher $e\delta/\varepsilon r^2$, setzen, woraus für die elektrische Energie eines Teilchens der Ausdruck $e^2\delta/2\varepsilon r^3$ folgt. Wir betrachten nun den Fall, daß alle Teilchen eines dispersen Systems geladen seien; da die Teilchen durch Verschmelzung auseinander hervorgehen, so wird die Ladung e eines Teilchens der i-ten Gattung das i-fache von der eines Teilchens der ersten Gattung sein, es werden also die Ladungen der verschiedenen Teilchen gegeben sein durch $e_1 = e$, $e_2 = 2e$, $e_3 = 3e$ usw. Im Ausdruck (1) für die Entropie S ändert sich durch die elektrischen Ladungen nichts; dagegen sind zum Ausdruck (2) für die Energie jetzt noch die Glieder hinzuzufügen $\mathfrak{N}_1 \frac{e_1^2\delta}{2\varepsilon r_1^3} + \mathfrak{N}_2 \frac{e_2^2\delta}{2\varepsilon r_2^3} + \ldots$, die im isotherm-isobaren Potential $\Phi = S - \frac{E+pv}{T}$ die Zusatzglieder hervorrufen:

$$- \mathfrak{N}_1 \frac{e_1^2\delta}{2\varepsilon r_1^3 T} - \mathfrak{N}_2 \frac{e_2^2\delta}{2\varepsilon r_2^3 T} - \ldots$$

Es ändert sich daher die Gleichgewichtsbedingung $\delta\Phi = 0$ ab in:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N}(\delta\mathfrak{N}_1\varphi_1 + \delta\mathfrak{N}_2\varphi_2 + \ldots) - \frac{R}{N}(\delta\mathfrak{N}_1 \log c_1 + \delta\mathfrak{N}_2 \log c_2 + \ldots) \\ - \frac{\alpha}{T}(\delta\mathfrak{N}_1 f_1 + \delta\mathfrak{N}_2 f_2 + \ldots) \\ - \frac{\delta}{2\varepsilon T}\left(\delta\mathfrak{N}_1 \frac{e_1^2}{r_1^3} + \delta\mathfrak{N}_2 \frac{e_2^2}{r_2^3} + \ldots\right) = 0. \end{aligned}$$

---

[1] v. **Hevesy**, Koll.-Ztschr. **21**. S. 129. 1917.

Für die virtuelle Änderung $\delta \mathfrak{N}_1 = -2\delta \mathfrak{N}_2$, $\delta \mathfrak{N}_3 = \ldots = 0$ ergibt diese Gleichung:

$$\log \frac{c_2}{c_1^2} = -\frac{1}{R}(2\varphi_1 - \varphi_2) + \frac{\alpha}{kT}(2f_1 - f_2) + \frac{\delta}{kT\varepsilon}\left(\frac{e_1^2}{r_1^2} - \frac{e_2^2}{r_2^2}\right),$$

oder, wenn wir berücksichtigen, daß $e_2 = 2e_1$, $r_2 = r_1\sqrt[3]{2}$:

$$\log \frac{c_2}{c_1^2} = -\frac{1}{R}(2\varphi_1 + \varphi_2) + \frac{4\pi r^2\alpha}{kT}(2 - \sqrt[3]{4}) - \frac{\delta}{kT\varepsilon}\frac{e^2}{r^2}(\sqrt[3]{2} - 1).$$

Wie man sieht, wird durch das von den Ladungen herrührende Glied das Verhältnis c_2/c_1^2 verkleinert, es wirkt also die Existenz von Doppelschichten der Kondensation entgegen und wir können ohne Schwierigkeit das Mindestpotential ermitteln, auf das die Teilchen aufgeladen sein müssen, wenn sie nicht miteinander verschmelzen sollen. Dieses Mindestpotential ergibt sich aus der Überlegung, daß eine endliche Teilchenzahl nur möglich ist, wenn das Verhältnis c_2/c_1^2 einen endlichen Wert hat. Dazu ist aber, wegen der früher berechneten Größenordnung des Gliedes $\frac{1}{R}(2\varphi_1 - \varphi_2)$ notwendig, daß die Differenz der beiden letzten auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Glieder eine Zahl a von höchstens der Größenordnung 10^1 ist. Aus dieser Bedingung nun:

$$\frac{1}{kT}\left(4\pi r^2 \alpha\, 0{,}4 - \frac{\delta e^2}{\varepsilon r^2}\, 0{,}26\right) \leqq a$$

oder

$$4\pi\alpha\, 0{,}4 - \zeta^2 \frac{\varepsilon}{\delta}\, 0{,}26 \leqq \frac{akT}{r^2},$$

folgt für das gesuchte Potential die untere Grenze

$$\sqrt{\frac{4\pi\alpha\, 0{,}4\,\delta}{\varepsilon\, 0{,}26} - \frac{akT\delta}{\varepsilon r^2\, 0{,}26}}.$$

Nehmen wir als Beispiel die von Powis auf ihre Beständigkeit hin untersuchte Öl-Wasseremulsion, deren Teilchenradius ungefähr $1 \cdot 10^{-4}$ cm betrug, so ist $\alpha = 48$ dyn cm^{-1} und $\varepsilon = 81$ zu setzen; das zweite in der Wurzel stehende Glied läßt sich gegen das erste vernachlässigen, auch wenn wir der Zahl a einen über die Zulässigkeit hinaus großen Wert geben. Somit berechnet sich ζ zu $\sqrt{\frac{1{,}6\pi \cdot 48{,}5 \cdot 10^{-7}}{81 \cdot 0{,}26}} = 2{,}39 \cdot 10^{-3}$ elst. Einh. Das entspricht einem Wert von 0,72 Volt, während tatsächlich, wie die Messungen von Powis ergeben, bereits ein elektrokinetisches Potential von über 0,03 Volt ausreicht, um die

Koagulation zu verhindern. Ein Potential der berechneten Größe läßt sich überhaupt an dispersen Systemen nicht beobachten, vielmehr liegt das höchste Potential, auf das sich disperse Teilchen, gleichgültig welcher Größe aufladen, bei 0,05—0,07 Volt. Es ist also zweifellos, daß sich *die Beständigkeit eines kolloiden oder grobdispersen Systems auch aus der elektrischen Aufladung der Teilchen nicht erklären läßt;* die beobachtbaren Ladungen wären nicht imstande, eine stabilisierende Wirkung auszuüben. Es vermindert dabei die Beweiskraft unserer Überlegungen nicht, daß wir die Dicke δ der Doppelschichte einigermaßen willkürlich zu $5 \cdot 10^{-7}$ cm angenommen haben; auch wenn wir annehmen würden, daß die Doppelschichte nur aus einer einzigen Moleküllage besteht und ihr somit nur eine Dicke von der Größenordnung 10^{-8} zukommt, würde sich für das kritische Potential ein Wert ergeben, der noch immer 5—10 mal zu groß ist. Auch ist zu bedenken, daß die Grenzflächenspannung des Öls gegen Wasser relativ klein ist; für die Teilchen eines hydrophoben Soles müßten wir jedenfalls bedeutend höhere Werte von α in Rechnung ziehen und es würde daraus ein ζ folgen, das sich noch weiter von der Wirklichkeit entfernt. Nur für Dispersoide mit einem Teilchenradius von unter 10^{-7} cm besteht die Möglichkeit, daß sie durch die elektrischen Ladungen stabilisiert werden; denn von $r = 10^{-7}$ an abwärts verkleinert sich das kritische Potential[1]) und erreicht möglicherweise für ein bestimmtes r den beobachteten Wert. Aber in diesem Dispersitätsgebiet wird die Beständigkeit sowieso bereits durch die Wärmebewegung bewirkt.

Unsere Untersuchung führt somit zum Ergebnis, daß die Existenz beständiger Dispersoide von $r > 10^{-7}$ cm unmöglich wäre, wenn nicht außer der Wärmebewegung, sowie der elektrischen Aufladung der Teilchen noch ein dritter stabilisierender Faktor wirksam wäre. Tatsächlich zeigt nun die Erfahrung, daß die Bildung z. B. einer Öl–Wasseremulsion nur bei Anwesenheit einer dritten Substanz gelingt, die zusammen mit den Molekülen des Wassers an der Oberfläche der Kügelchen adsorbiert wird und um sie eine schützende Hülle bildet. Durch diese Hülle wird jedenfalls die Grenzflächenspannung zwischen den dispergierten Teilchen und dem Lösungsmittel herabgesetzt; Clowes[1]) nimmt außerdem noch eine Art mechanischer Wirkung an, die dazu beiträgt, die Teilchen voneinander zu halten, und ähnlich ist Wo. Ostwald[2]) der Ansicht, daß Teilchen, die einander sehr nahe kommen, zufolge der Umhüllungsschichten voneinander „abprallen". Nun ist zweifellos die Wirkung der Adsorptionshüllen aus der Verminderung der Grenzflächenspannung allein nicht verständlich; denn nach den Messungen von Ellis ist diese Verminderung relativ klein, jedenfalls viel zu klein, um daraus die Beständigkeit des Systems erklären zu können. Es muß also wirklich in erster Linie auf die von Ostwald angenommene Abstoßung ankommen und die naheliegendste Hypothese, die man sich über die bei der Annäherung zweier Teilchen in Aktion tretenden Kräfte bilden kann, scheint die folgende zu sein. Um jedes Teilchen läßt sich ein Raum abgrenzen, der sich zwischen zwei Radien r_1 und r_2 erstreckt und die Eigenschaft hat, daß eine Anziehung stattfindet, sowie der Mittelpunkt eines zweiten Moleküls in diesen Raum zu liegen kommt. Nähern sich aber die Molekülmittelpunkte über r_2 hinaus, so beginnt eine Abstoßung aufzutreten, die davon herrührt, daß die beiden ineinander eindringenden Adsorptionshüllen sich ihrer Zerstörung widersetzen. Dieser Widerstand ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die adsorbierten Moleküle mit einer bestimmten Kraft vom adsorbierenden Teilchen festgehalten werden, daß es also einer Arbeit bedarf, um sie von der Oberfläche des Teilchens zu entfernen. Erst von einem bestimmten Abstand r_3 an, wenn die Abstoßung der Adsorptionsschichten überwunden ist, beginnt wieder die gegenseitige Anziehung der Teilchen in Wirksamkeit zu treten. Im ganzen läßt der Vereinigungsprozeß, wenn die Arbeit der Anziehung die der Abstoßung übertrifft, Energie frei werden, wie es die trotz der Verminderung durch die Adsorption ja noch immer positive Grenzflächenspannung verlangt. Aber die Energie fällt während des Prozesses nicht

---

[1]) Weil das zweite im Ausdruck für ζ auftretende Glied nicht mehr vernachlässigt werden darf. Übrigens ist der berechnete Ausdruck für $r < 10^{-7}$ cm nicht mehr zu verwenden, weil er auf einer Vernachlässigung des δ gegenüber r beruht.

---

1) G. H. A. Clowes, Journ. phys. chem. 20. S. 407. 1916.

2) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 4. Aufl., S. 107.

ständig ab, sondern passiert zunächst bei r_2 ein Minimum, um von dort zu einem steilen Maximum aufzusteigen, das bei r_3 erreicht wird; von r_3 an sinkt die Energie auf ein zweites tiefer liegendes Minimum ab, das dem Zustand der endgültigen Verschmelzung entspricht. Da nun jedes Energieminimum einen Gleichgewichtszustand bedeutet, so gibt es demnach *zwei Stufen der Vereinigung*: In der ersten Stufe nähern sich die Teilchen einander auf den Abstand r_2, es kommt lediglich zu einer *Aneinanderlagerung* der Partikeln und dies ist der Vorgang, der nach Ausweis der ultramikroskopischen Bilder bei der Koagulation eintritt. Eine weitere Annäherung ist nur möglich, wenn die kinetische Energie der Teilchen ausreicht, um das auf das erste Minimum folgende Maximum zu überwinden; nur in diesem Fall kommt es zur zweiten Stufe der Vereinigung, zur völligen Verschmelzung. Die Wirkung des Adsorptionshäutchens kann demnach dahin beschrieben werden, daß es die Kraft, welche die Teilchen miteinander zu verschmelzen sucht, nicht voll zur Wirksamkeit kommen läßt, sondern im Abstand r_2 aufhält und nur unter besonders günstigen Umständen eine weitere Annäherung der Teilchen ermöglicht. Die Energie, die bis zur Erreichung des ersten (metastabilen) Gleichgewichtszustandes frei wird, ist jedenfalls bedeutend kleiner als der gesamte Energieabfall bis zum zweiten (stabilen) Gleichgewicht. Da nun aber die frei werdende Energie in den thermodynamischen Gleichungen als Maß für die Kraft auftritt, die das System in den betreffenden Zustand treibt, so folgt, daß sich der Zustand der Aneinanderlagerung durch eine kleinere Gegenkraft verhindern läßt, als bei Abwesenheit des Adsorptionshäutchens die Verschmelzung, und so wird es verständlich, daß bereits ein kleines elektrokinetisches Potential ausreicht, um die Koagulation unmöglich zu machen.

Die rechnerische Fassung dieser Überlegungen stößt allerdings auf beträchtliche Schwierigkeiten. Es ist bei der Aufstellung der thermodynamischen Gleichungen von der Fragestellung auszugehen, unter welchen thermischen und elektrischen Bedingungen ein gegebenes System vor der Aneinanderlagerung der Teilchen geschützt ist. Diese Frage läßt sich nur beantworten, wenn man die Arbeit kennt, die von den Anziehungskräften der Teilchen, sowie von der elektrischen

Abstoßung der Doppelschichten bei der Aneinanderlagerung geleistet wird. Beide Arbeiten aber lassen sich kaum mit einiger Sicherheit ermitteln. Es ist nur, in Übereinstimmung mit den Tatsachen, vorauszusehen, daß sich die Aneinanderlagerung durch ein bedeutend kleineres Potential wird verhindern lassen als die Verschmelzung. Denn offenbar ist die Arbeit der Anziehungskräfte, die bei der Annäherung zweier Teilchen zustandekommt, nur ein kleiner Bruchteil der gesamten Verschmelzungsarbeit $\alpha(2f_1 - f_2)$, während anderseits die Abstoßung der elektrischen Ladungen sofort, sowie die Doppelschichten an einer Stelle ineinander eindringen, eine beträchtliche Energie bindet. Es wird daher bereits ein relativ kleines Potential ausreichen, um den Anziehungskräften das Gleichgewicht zu halten.

Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß die Beständigkeit von dispersen Systemen mit einem Teilchenradius unter 10^{-7} cm, also die der echten Lösungen und der zwischen den echten Lösungen und den Kolloiden liegenden Systeme, *allein* (oder wenigstens vorzugsweise) *durch die Wärmebewegung der Teilchen zustande kommt.*

2. Der Dispersitätsgrad eines Systems muß sich *mit zunehmender Konzentration verkleinern,* mit zunehmender Temperatur vergrößern.

3. Die Stabilität eines kolloid- oder grobdispersen Systems läßt sich *weder aus der Wärmebewegung noch der elektrischen Aufladung der Teilchen erklären.* Es wird am Beispiel von emulgierten Öltröpfchen gezeigt, daß ihr Zusammenfließen nur durch ein elektrokinetisches Potential von mindestens 0,72 Volt verhindert werden könnte, während tatsächlich dazu bereits ein Potential von 0,03 Volt ausreicht. Es ergibt sich daher

4. daß die Beständigkeit eines Systems von $r > 10^{-7}$ cm sich *nur aus der Wirksamkeit eines Adsorptionshäutchens* verstehen läßt, das die Teilchen umhüllt und sie durch den Widerstand, den es einem Zerreißen entgegensetzt, an der Verschmelzung verhindert.

Innsbruck, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 24. September 1927)

4. *Zur mathematischen Behandlung der Kinetik von Simultanreaktionen;*

von Anton Skrabal

Als Erwiderung auf meine Bemerkung[1]) zu einer Arbeit über die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten von K. F. Herzfeld[2]) ist vor kurzem von M. Bodenstein[3]) eine Notiz erschienen. Sie gibt mir Veranlassung, zu dem Gegenstande noch einmal das Wort zu nehmen. Es soll mein *Schlußwort* sein.

1. Meiner Rechnungsweise stellt M. Bodenstein die seine als ebenso richtig aber leistungsfähiger gegenüber. An die Spitze seiner Methode der mathematischen Behandlung von *Reaktionen mit instabilen Zwischenprodukten* stellt Bodenstein die Gleichung[4]):

$$+\frac{dx}{dt} = -\frac{dx}{dt},$$

wo x die Konzentration des instabilen Zwischenstoffes und t die Zeit bedeutet.

Diese Gleichung läuft auf $+a = -a$ hinaus und ist für eine stetig veränderliche und von Null verschiedene Größe — und das ist obiger Differentialquotient — mathematisch unmöglich. In der Tat sind aber bei Bodenstein zwei *verschiedene* Dinge mit *demselben* Symbol bezeichnet: Mit dem linken Gliede der Gleichung ist die Bildungsgeschwindigkeit des Zwischenstoffes gemeint, die zu beobachten *wäre*, wenn sich der Zwischenstoff *nur bilden würde*, mit dem Gliede rechts vom Gleichheitszeichen seine Zerfallsgeschwindigkeit, falls er *nur verschwinden würde.*[5]) Die Nichtidentität der beiden Ableitungen müßte zum Ausdruck gebracht und etwa geschrieben werden:

---

[1]) A. Skrabal, Ann. d. Phys. 82. S. 138. 1927.

[2]) Ann. d. Phys. 59. S. 635. 1919.

[3]) Ann. d. Phys. 82. S. 836. 1927.

[4]) Vgl. z. B. M. Bodenstein, Ztschr. f. phys. Chem. 120. S. 139. 1926.

[5]) Man beachte die Konjuktive.

$$+\underset{\longrightarrow}{\frac{dx}{dt}} = -\underset{\longleftarrow}{\frac{dx}{dt}},$$

eine Bezeichnungsweise, die umgangen werden kann, wenn man sich an die übliche, von den Begründern[1]) der physikalischen Chemie gepflogene Auffassung hält, wonach dx/dt die Geschwindigkeit ist, mit welcher sich der Stoff von der Konzentration x *tatsächlich* bildet.

Alsdann nimmt die Bodensteinsche Gleichung die Form an:

$$\frac{dx}{dt} = 0\,, \tag{1}$$

was besagt, daß die Konzentration des instabilen Zwischenstoffes mit der Zeit *nicht* veränderlich, also *konstant* ist.

Der Gültigkeitsbereich dieser Gleichung wird von Bodenstein allerdings *eingeschränkt*, worauf noch zurückgekommen werden soll.

2. Bei meiner Ableitung des Zeitgesetzes der Bromwasserstoffbildung habe ich mich ausdrücklich und allein auf den Boden der „klassischen chemischen Kinetik“ gestellt, indem ich *nur* vom *kinetischen Massenwirkungsgesetz* Gebrauch gemacht habe. Das schließt natürlich nicht aus, daß man einzelne der additiven Glieder der Geschwindigkeitsgleichungen so klein wählt, daß sie gegenüber den anderen vernachlässigt werden können, wieder andere, zu einem dynamischen Gleichgewichte gehörigen Glieder so groß gegenüber den restlichen annimmt, daß das diesbezügliche Gleichgewicht dauernd eingestellt erscheint.

Bodenstein benutzt in seinen Rechnungen *neben* dem Massenwirkungsgesetz auch die Gleichung (1), die der klassischen chemischen Kinetik *fremd* ist, als Postulat.[2]) Das *Ergebnis* seiner Rechnung ist dasselbe wie das der meinen.

Von *zwei*, zu dem nämlichen Ergebnis führenden Ableitungen ist meines Erachtens derjenigen der Vorzug zu geben, welche mit einem *Minimum* an Annahmen, Voraussetzungen und Postulaten das Auskommen findet. In diesem Sinne fällt die Entscheidung zugunsten meiner Ableitung.

---

[1]) Vgl. W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chem. 2. Aufl. Bd. II, 2. S. 251 ff.

[2]) Es ist *nicht richtig*, wenn Bodenstein behauptet, *mein* Postulat (dauernde Einstellung des Gleichgewichtes $Br_2 \rightleftharpoons 2Br$) und *sein* Postulat ($d[Br]/dt = 0$) sei „vollkommen dasselbe“. In meinem Falle ist [Br] mit der Zeit stetig *veränderlich*, ebenso wie $[Br_2]$, im Falle Bodenstein ist es *konstant*, wenn auch nur — nach Bodenstein — über *kleine* Zeiträume.

Hinzu kommt noch, daß sich meine Ableitung *widerspruchsfrei* durchführen läßt, während die Bodensteinsche zu Zwischengleichungen führt, die mit seiner Grundannahme (1) *nicht* oder nur *schwer vereinbar* sind.

Aus *beiden* Gründen muß ich meiner Rechnungsweise den Vorzug einräumen, selbst dann, wenn — wie Bodenstein meint — seine Rechnungsart *weiter* führt als die meine. Ich kann auch nicht zugeben, daß die Bodensteinsche Rechnungsart „*notwendig*“ ist, „sobald am Verbrauch oder an der Entstehung der intermediären Stoffe mehrere Reaktionen in kommensurablem Maße beteiligt sind“. Ich bin vielmehr der Auffassung, daß man auch im letzteren Falle mit dem kinetischen Massenwirkungsgesetz allein und den Methoden der Infinitesimalrechnung das Auslangen findet.

Alles das soll im folgenden an den *zwei Beispielen* gezeigt werden, die auch Bodenstein herangezogen hat. Auf beide Beispiele will ich zuerst meine, von der *üblichen* nicht verschiedene und hernach die Bodensteinsche Rechnungsart anwenden.

3. Als erstes Beispiel wähle ich das *einfachere*, die *alkalische Verseifung von Äthylacetat* mit Hilfe eines Ammoniak-Ammonsalzpuffers nach:

$$\text{(2)} \quad CH_3COOC_2H_5 + NH_4OH = CH_3COONH_4 + C_2H_5OH.$$

Kinetisch maßgebend sind die Reaktionen:

$$\text{(3)} \quad NH_4OH \overset{k_1}{\underset{k_2}{\rightleftarrows}} NH_4^{\cdot} + OH',$$

$$\text{(4)} \quad CH_3COOC_2H_5 + OH' \xrightarrow{k_3} CH_3COO' + C_2H_5OH,$$

deren Geschwindigkeitskonstanten, des Vergleiches halber, wie bei Bodenstein bezeichnet werden sollen.

Bezeichnet v die Umsatzvariable der Reaktion (3) und w die der Reaktion (4), so ist:

$$\text{(5)} \quad \left\{ \begin{aligned} [NH_4OH] &= a - v, \\ [NH_4^{\cdot}] &= b + v, \\ [CH_3COOC_2H_5] &= c - w, \\ [OH'] &= v - w, \end{aligned} \right.$$

wo a, b, c die betreffenden Anfangskonzentrationen bedeuten.

Die Anwendung des kinetischen Massenwirkungsgesetzes führt zu den beiden unabhängigen Gleichungen:

$$(6)\quad \begin{cases} \dfrac{dv}{dt} = k_1(a-v) - k_3(b+v)(v-w), \\[2mm] \dfrac{dw}{dt} = k_2(c-w)(v-w). \end{cases}$$

Derartige simultane Differentialgleichungen sind im allgemeinen in geschlossener Form *nicht integrierbar*. Für *monomolekulare* Folgereaktionen ist die Integration, wie A. Rakowski[1]) gezeigt hat, durchführbar. Unsere Reaktion wird monomolekular, wenn wir die Konzentrationen von Ester und Ammonsalz *groß* gegenüber der Konzentration von Ammoniak wählen. Vereinigen wir die konstanten Konzentrationen mit den Geschwindigkeitskonstanten, so wird

$$(7)\quad \begin{cases} k_2' = k_2[\mathrm{CH_3COOC_2H_5}] = \text{konstant}, \\ k_3' = k_3[\mathrm{NH_4}] = \text{konstant}, \end{cases}$$

und die simultanen Differentialgleichungen vereinfachen sich zu:

$$(8)\quad \begin{cases} \dfrac{dv}{dt} = k_1(a-v) - k_3'(v-w), \\[2mm] \dfrac{dw}{dt} = k_2'(v-w). \end{cases}$$

Durch Integration kann man sowohl v und w als Funktion von t, als auch v als Funktion von w darstellen. Letztere Integration habe ich vor Jahren an etwas komplizierteren Gleichungen durchgeführt.[2]) Für den *vorliegenden* Fall lautet das Integral:

$$(9)\quad \begin{cases} \dfrac{a}{a-w}\left\{\dfrac{1-r_1}{\dfrac{a-v}{a-w}-r_1}\right\}^{-\frac{1-r_1}{r_1-r_2}}\left\{\dfrac{1-r_2}{\dfrac{a-v}{a-w}-r_2}\right\}^{\frac{1-r_2}{r_1-r_2}} = 1, \\[4mm] r_1 = -\dfrac{k_1+k_3'-k_2'}{2k_2'} + \sqrt{\left(\dfrac{k_1+k_3'-k_2'}{2k_2'}\right)^2 + \dfrac{k_3'}{k_2'}}, \\[4mm] r_2 = -\dfrac{k_1+k_3'-k_2'}{2k_2'} - \sqrt{\left(\dfrac{k_1+k_3'-k_2'}{2k_2'}\right)^2 + \dfrac{k_3'}{k_2'}}. \end{cases}$$

---

1) Ztschr. f. phys. Chem. 57. S. 321. 1907.

2) A. Skrabal u. D. Mrazek, Monatsh. f. Chem. 39. S. 697. 1918.

Die Funktion $f(v, w)$ ist somit *implizit.* Für die Geschwindigkeit, mit welcher sich Acetation bildet, gilt also:

$$\text{(10)} \qquad \frac{d[CH_3COO']}{dt} = k_2'[OH'] = k_2'(v - w),$$

worin für jedes $v < a$ das zugehörige, nach (9) *ausgewertete* w einzusetzen ist.

Die Rechnung vereinfacht sich wesentlich, sowie $[OH']$ *klein* gegenüber den anderen Reaktionsteilnehmern, wenn also das Hydroxylion ein *instabiler* Zwischenstoff ist. Alsdann ist

$$\text{(11)} \qquad CH_3COOC_2H_5 + NH_4OH \longrightarrow CH_3COO' + NH_4^{\cdot} + C_2H_5OH$$

„Bruttogleichung", womit gesagt ist, daß sich die Stöchiometrie des Vorganges durch eine *einzige* Umsatzvariable beschreiben läßt, indem v und w so gut wie einander gleich werden. Die exakten Integrale sind hier *praktisch nicht verwendbar,* weil sich nach ihnen $[OH'] = v - w$ als kleine Differenz, also ungenau ermittelt.

Bei kleinen Werten der laufenden Konzentration des Zwischenstoffes OH' sind *zwei Fälle* zu unterscheiden.

Sind die beiden inversen Reaktionen des Vorganges (3) *sehr rasch* gegenüber (4), so ist das Gleichgewicht (3) *dauernd eingestellt,* und es gilt

$$\text{(12)} \qquad [OH'] = \frac{k_1}{k_3}\,\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^{\cdot}]} = K\,\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^{\cdot}]},$$

wo $K = k_1 : k_3$ die elektrolytische Dissoziationskonstante von NH_4OH bedeutet. Geschwindigkeitsbestimmend ist der vom Gleichgewichte entfernte Vorgang (4), und setzen wir in seine Geschwindigkeitsgleichung:

$$\text{(13)} \qquad \frac{d[CH_3COO']}{dt} = k_2\,[CH_3COOC_2H_5][OH']$$

für $[OH']$ den Wert aus (12), so resultiert:

$$\text{(14)} \qquad \frac{d[CH_3COO']}{dt} = k_2K\,\frac{[NH_4OH]}{[OH']}\,[CH_3COOC_2H_5],$$

welche Gleichung durch die Erfahrung bestätigt werden kann.

Kennt man das k_2 aus der Verseifung des Esters mit Natron, so läßt sich umgekehrt aus k_2 und der Konstanten k_2K der Ammoniakverseifung die Konstante K, also eine Gleichgewichtskonstante, auf *kinetischem* Wege bestimmen. Auf diese

Weise sind seit S. Arrhenius zahlreiche Dissoziationskonstanten und Hydrolysekonstanten aus kinetischen Messungen ermittelt worden.

Ist hingegen die Geschwindigkeit von (4) *groß* gegenüber den beiden Geschwindigkeiten von (3), die Reaktion (3) also von ihrem Gleichgewichte *entfernt*, so wird die Geschwindigkeit gemessen, mit welcher sich der instabile Zwischenstoff OH' *bildet*, und die zeitliche Zunahme von Acetation folgt der Gleichung:

$$\frac{d[CH_3COO']}{dt} = k_1 [NH_4OH]. \tag{15}$$

Der Ester fungiert hier bloß als „chemischer Depolarisator“ oder als „Abfangmittel“, das das Hydroxylion in dem Maße nach (4) wegnimmt, als es sich nach (3) bildet.

Das Zeitgesetz (15) wäre im Experiment zu realisieren, wenn man die Esterverseifung mit einer „Pseudobase“ vornehmen würde, deren Tautomeriegleichgewicht sich entsprechend *träge* einstellt.

Ein hierhergehöriges Beispiel ist die von H. M. Dawson und Mitarbeitern[1]) untersuchte Reaktion:

$$CH_3COCH_3 + J_2 \longrightarrow CH_3COCH_2J + H^{\cdot} + J',$$

die dem Zeitgesetze gehorcht:

$$\frac{d[J']}{dt} = k_1 [H^{\cdot}][CH_3COCH_3].$$

Geschwindigkeitsbestimmend ist hier die durch *Wasserstoffion* katalysierte langsame Umwandlung des Acetons in seine Enolform:

$$CH_3COCH_3 \underset{k_3}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} CH_3C(OH):CH_2,$$

während das Enol als instabile Zwischenstufe in so gut wie momentaner Reaktion nach

$$CH_3C(OH):CH_2 + J_2 \xrightarrow{k_2} CH_3COCH_2J + H^{\cdot} + J'$$

durch Jod abgefangen wird.

4. Ich lasse nun die Rechnungsart von Bodenstein folgen. An der Hand des *Massenwirkungsgesetzes* und auf Grund seines *Postulates* (1) folgt aus den Reaktionsgleichungen (3) und (4)

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 95. S. 1860. 1909 und folgende Arbeiten.

unter Berücksichtigung, daß OH′ das instabile Zwischenprodukt ist:

$$(16)\quad \frac{d[\mathrm{OH'}]}{dt} = k_1[\mathrm{NH_4OH}] - k_2[\mathrm{CH_3COOC_2H_5}][\mathrm{OH'}] - k_3[\mathrm{NH_4^{\cdot}}][\mathrm{OH'}] = 0$$

und hieraus:

$$(17)\quad [\mathrm{OH'}] = \frac{k_1[\mathrm{NH_4OH}]}{k_2[\mathrm{CH_3COOC_2H_5}] + k_3[\mathrm{NH_4^{\cdot}}]}.$$

Setzt man diesen Wert von $[\mathrm{OH'}]$ in die Gleichung für die Acetationbildungsgeschwindigkeit:

$$(18)\quad \frac{d[\mathrm{CH_3COO'}]}{dt} = k_2[\mathrm{CH_3COOC_2H_5}][\mathrm{OH'}],$$

so resultiert als *Endergebnis*:

$$(19)\quad \frac{d[\mathrm{CH_3COO'}]}{dt} = \frac{k_1 k_2[\mathrm{CH_3COOC_2H_5}][\mathrm{NH_4OH}]}{k_2[\mathrm{CH_3COOC_2H_5}] + k_3[\mathrm{NH_4^{\cdot}}]},$$

welche Gleichung, je nach den relativen Werten von $k_2[\mathrm{CH_3COOC_2H_5}]$ und $k_3[\mathrm{NH_4^{\cdot}}]$, bald in die eine, bald in die andere der von mir für $[\mathrm{OH'}] < [\mathrm{NH_4OH}]$ abgeleiteten Gleichungen (14) und (15) übergeht. Das Rechenergebnis ist also bei mir und bei Bodenstein dasselbe.

Dessenungeachtet ist die Bodensteinsche Ableitung *unhaltbar*, denn nach (17) ist $[\mathrm{OH'}]$ mit der Zeit *veränderlich*, während es nach dem Postulate (1) *konstant* sein soll. Die Zwischengleichungen von Bodenstein sind somit mit seiner Grundannahme *unvereinbar*.

Auf diesen meinen Einwand erwidert nun Bodenstein: Meine Rechnungsweise ist richtig, denn Skrabal übersieht, daß die Unveränderlichkeit der Konzentration der ephemeren Zwischenprodukte, hier also $[\mathrm{OH'}]$, nur für Zeiten gelten kann und gelten soll, die klein sind gegenüber der der Gesamtreaktion.¹)

Darauf habe ich dreierlei zu sagen.

Erstens: Nach Gleichung (12), die durch das *Experiment* verifiziert ist und die auch Bodenstein gelten läßt, ist $[\mathrm{OH'}]$ dem $[\mathrm{NH_4OH}]$ direkt, dem $[\mathrm{NH_4^{\cdot}}]$ verkehrt proportional. Im

---

1) Die Bodensteinsche Fußnote in einer seiner Arbeiten, in der auf das bequeme Mittel hingewiesen wird, die gedanklichen Schwierigkeiten, die seine Auffassung bereitet, zu beseitigen, war mir wohl bekannt. Ich bin aber dennoch über diese Schwierigkeiten *nicht* hinweggekommen.

Zuge der Reaktion nimmt $[\mathrm{NH_4OH}]$ stetig *ab*, $[\mathrm{NH_4^{\cdot}}]$ in demselben Maße *zu*, so daß sich das Verhältnis $[\mathrm{NH_4OH}]:[\mathrm{NH_4^{\cdot}}]$ mit der Zeit *noch stärker* ändert als jede der Konzentrationen für sich. Das $[\mathrm{OH'}]$ ist diesem Verhältnis proportional, es kann daher *nicht* konstant gesetzt werden, auch für *kleine* Zeiträume nicht. Die Gleichung $d[\mathrm{OH'}]/dt = 0$ ist also *unrichtig*.[1])

Zweitens: Die Gleichung (17) von **Bodenstein** erhebt Anspruch auf *allgemeine* Gültigkeit, sie soll also auch unter den Bedingungen (7) gelten, unter welchen sie die Form annimmt:

$$v - w = \frac{k_1(a - v)}{k_2' + k_3'}, \tag{20}$$

beziehungsweise:

$$(k_1 + k_2' + k_3')v = (k_2' + k_3')w + k_1 a. \tag{21}$$

Hieraus folgt durch Differentiation:

$$\frac{dv}{dw} = \frac{k_2' + k_3'}{k_1 + k_2' + k_3'}, \tag{22}$$

während die entsprechenden simultanen Differentialgleichungen (8) ergeben:

$$\frac{dv}{dw} = \frac{k_1(a - v)}{k_2'(v - w)} - \frac{k_3'}{k_2'}. \tag{23}$$

Die Gleichung (21) ist also *kein* Integral von (23) — das Integral der simultanen Differentialgleichungen ist (9) — und daher ist auch die Gleichung (17) von **Bodenstein** unrichtig.[2])

Drittens und hauptsächlichst: Angenommen — aber nicht zugegeben — es wäre zulässig, für *kleine* Zeitintervalle $[\mathrm{OH'}] = \text{konstant}$ zu setzen, so darf man unmöglich die hieraus folgenden Beziehungen in Gleichungen einsetzen, die für die *ganze Reaktionsdauer* gelten sollen.

Ich komme also zu dem Schlusse, daß die Gleichung (19) von **Bodenstein** *unrichtig* ist. Daß diese Gleichung durch Degenerierung in die richtigen Gleichungen (14) und (15) übergeht, sagt noch lange nicht, daß sie selbst richtig ist, ebensowenig wie etwa eine „Zustandsgleichung" bloß darum *richtig sein muß*, weil sie für kleine Drucke und hohe Temperaturen in die Gleichung für ideale Gase übergeht.

---

[1]) Diese Unrichtigkeit läßt sich auch für die anderen *theoretisch möglichen Fälle* erweisen.

[2]) Das kann nicht befremden, weil sie sich auf der unrichtigen Gleichung $d[\mathrm{OH'}]/dt = 0$ aufbaut.

5. Das zweite Beispiel ist die *Bildung von Bromwasserstoff* aus seinen Elementen nach:

$$H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2\,HBr\,. \tag{24}$$

Mit **Herzfeld** und **Bodenstein** nehmen wir an, daß sie über die einatomigen Molekeln H und Br als *instabile* Zwischenprodukte verläuft. Wir haben dann die Simultanreaktionen[1]):

$$H_2 \underset{k_4}{\overset{k_0}{\rightleftarrows}} 2H\,, \tag{25}$$

$$Br_2 \underset{k_7}{\overset{k_6}{\rightleftarrows}} 2\,Br\,, \tag{26}$$

$$H_2 + Br \underset{k_3}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} HBr + H\,, \tag{27}$$

$$H + Br_2 \underset{k_8}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} HBr + Br\,, \tag{28}$$

$$H + Br \underset{k_9}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} HBr\,. \tag{29}$$

Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind nach **Herzfeld** bezeichnet. Ebenso bezeichnen wir nach letzterem die variablen Konzentrationen

von:	H_2	Br_2	HBr	H	Br
mit:	C_1	C_2	C_3	x	y.

Das kinetische Massenwirkungsgesetz führt zu den Differentialgleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_1 y - k_2 C_2 x - k_3 C_3 x + k_8 C_3 y - k_5 x y + k_9 C_3 + 2 k_0 C_1 - 2 k_4 x^2\,, \tag{30}$$

$$\frac{dy}{dt} = -k_1 C_1 y + k_2 C_2 x + k_3 C_3 x - k_8 C_3 y - k_5 x y + k_9 C_3 + 2 k_6 C_2 - 2 k_7 y^2\,, \tag{31}$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 C_1 y + k_2 C_2 x - k_3 C_3 x - k_8 C_3 y + k_5 x y - k_9 C_3\,. \tag{32}$$

Die Integration solcher Systeme in geschlossener Form ist noch weniger durchführbar als im ersten Beispiele. Wir begnügen uns mit dem Falle verschwindend kleiner Konzentrationen der instabilen Zwischenstoffe, der auch im Experimente realisiert erscheint. Wir nehmen also an, daß $x \ll C_1$ und $y \ll C_2$, wodurch die Reaktion (24) „Bruttoreaktion“ wird.

---

[1]) Die Reaktion (28) von *rechts nach links* habe ich auf Anregung meines Kollegen E. **Abel** in das Schema aufgenommen. Sie kann aus dem Rechenergebnis sofort wieder *entfernt* werden, indem man $k_8 = 0$ setzt.

Die Aufgabe ist nun die, hinsichtlich der *relativen* Werte der additiven Glieder der drei Gleichungen derartige Annahmen zu treffen, daß die von M. Bodenstein und S. C. Lind experimentell gefundene Zeitgleichung herauskommt.

Da ist zunächst festzustellen, daß unser *Reaktionsschema* in bezug auf H_2 und Br_2 und ebenso in bezug auf H und Br *symmetrisch* ist, während das *Zeitgesetz* von Bodenstein und Lind in bezug auf H_2 und Br_2 vollkommen *unsymmetrisch* gebaut erscheint. Hieraus folgt, daß bezüglich der Glieder mit H_2 und H einerseits, Br_2 und Br andererseits ein *größenordnungsmäßiger Unterschied* besteht.

Zunächst nehmen wir mit Herzfeld und Bodenstein an, daß die inversen Reaktionen (29) *keine* Rolle spielen, daß wir die Glieder dieser Reaktion gegenüber den anderen vernachlässigen können, d. h. wir setzen praktisch:

$$k_5 x y = k_9 C_3 = 0. \tag{33}$$

Durch diese Annahme wird an der oben erwähnten *Symmetrie* des Reaktionsschemas *nichts* geändert, denn durch die Vernachlässigung des Reaktionspaares (29) werden H und Br in *gleicher Weise*, H_2 und Br_2 *gar nicht* betroffen.

Mit Bodenstein und Herzfeld vernachlässigen wir auch die beiden inversen Reaktionen (25), d. h. wir setzen:

$$2 k_0 C_1 = 2 k_4 x^2 = 0. \tag{34}$$

Durch diese Maßnahme wird die Symmetrie *gestört*. Um das Reaktionsschema ebenso vollkommen *unsymmetrisch* zu machen wie das experimentell gefundene Zeitgesetz, ist es *naheliegend*, die Glieder $2 k_6 C_2$ und $2 k_7 y^2$ des dem Vorgang (25) korrespondierenden Reaktionspaares (26) *möglichst groß* zu wählen. Je größer diese Glieder werden, um so mehr *müssen* sie sich jenen Werten nähern, die sie im *dynamischen Gleichgewichte* der Reaktion (26) besitzen. Ist letzteres eingestellt oder so gut wie eingestellt, so muß *notwendig*[1])

---

[1] Es ist nicht richtig, wenn Bodenstein sagt, daß ich die Glieder des Vorganges (26) in meinem Ansatze (31) für $d y / d t$ *„unterdrückt“* habe. Das hätte ich getan, wenn ich $2 k_6 C_2 = 2 k_7 y^2 = 0$ gesetzt hätte. Vielmehr habe ich diese Glieder durch Ansatz (35) und (36) *im höchsten Ausmaße berücksichtigt*, denn (36) geht in meine Rechnung ein.

(35) $$2k_6 C_2 - 2k_7 y^2 = 0$$
sein.

Aus dieser Gleichung folgt:

(36) $$y = \sqrt{\frac{k_6}{k_7} C_2} = \sqrt{K C_2}$$

wo $K = k_6 : k_7$ die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (26) bedeutet.

Addieren wir nunmehr (30) und (31) unter Berücksichtigung von (33), (34) und (35), so resultiert[1]:

(37) $$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} = 0\,.$$

Aus diesen Gleichungen folgt nach den gleichen Rechenoperationen wie in meiner ersten Mitteilung:

$$\frac{dC_3}{dt} = \frac{2(k_1 k_2 C_1 C_2 - k_3 k_5 C_3^2)\sqrt{K C_2}}{k_2 C_2 \left(1 + \frac{1}{4}\sqrt{\frac{K}{C_2}}\right) + k_3 C_3 \left(1 - \frac{1}{4}\sqrt{\frac{K}{C_2}}\right)}$$

oder, wenn wir wegen $y \ll C_2$ den Wurzelausdruck gegen 1 vernachlässigen:

(38) $$\frac{dC_3}{dt} = \frac{2(k_1 k_2 C_1 C_2 - k_3 k_5 C_3^2)\sqrt{K C_2}}{k_2 C_2 + k_3 C_3}\,.$$

Diese Gleichung ist das *Endergebnis* meiner Rechnung. Setzen wir in (38) $k_5 = 0$, d. h. vernachlässigen wir von (28) die Gegenreaktion (←), so geht (38) über in:

(39) $$\frac{dC_3}{dt} = \frac{2k_1 k_2 C_1 C_2 \sqrt{K C_2}}{k_2 C_2 + k_3 C_3}\,.$$

Das ist das von Bodenstein und Lind experimentell beobachtete Zeitgesetz.

Von den beiden Gleichungen (38) und (39) ist erstere die allgemeine.

Nach (39) wird die Bildungsgeschwindigkeit von HBr *Null*, wenn entweder H_2 oder Br_2 Null werden, d. h. mit der *Erschöpfung* der Ausgangsstoffe der Reaktion. Die Gleichung (39) gilt somit für den *vollständigen* Ablauf des Vorganges.

---

[1] Warum diese Gleichung (37) — nach Bodenstein — „falsch" sein soll, ist mir ganz und gar unverständlich. Nur nebenbei will ich bemerken, daß nach Bodenstein (vgl. später) $\frac{dx}{dt} = 0$ und $\frac{dy}{dt} = 0$ „richtig" sind.

Die Gleichung (38) bringt hingegen auch die *Reversibilität* der Reaktion (24) zum Ausdruck. Nach (38) wird dC_3/dt dann Null, wenn:

$$k_1 k_2 C_1 C_2 - k_3 k_8 C_3^2 = 0, \tag{40}$$

woraus weiter folgt:

$$\frac{C_1 C_2}{C_3^2} = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2} = \frac{k_3 k_8}{k_1 k_2} = K_0, \tag{41}$$

wo K_0 die *Gleichgewichtskonstante* der gemessenen Bruttoreaktion (24) ist. Das Gleichgewicht der letzteren kommt also dadurch zustande, daß bei *dauernd* eingestelltem Gleichgewichte (26) *mit der Zeit* auch (27) und (28) zum Gleichgewicht gelangen. Die Reaktionen (27) und (28) *vermitteln* das Gleichgewicht (24). Das ist darum möglich, weil die Addition von (27) und (28) zur Reaktionsgleichung (24) führt.

Wenn aber (27) und (28) verlaufen sollen, müssen diese Vorgänge erst eingeleitet werden. Das besorgt die Reaktion (26). Die Übereinstimmung von Theorie und Erfahrung lehrt, daß die Reaktion (26) gegenüber (27) und (28) derart rasch verläuft, daß ihr Gleichgewicht *dauernd* eingestellt oder so gut wie eingestellt erscheint. Gegenüber den Vorgängen (26), (27) und (28) gehen die Reaktionen (25) und (29) derart langsam vor sich, daß sie *ohne* Einfluß sind.

6. Ich lasse nun die Rechnungsart von Bodenstein folgen. Sie deckt sich im wesentlichen mit der von Herzfeld. In die simultanen Differentialgleichungen (30), (31), (32) setze ich wieder in Übereinstimmung mit Herzfeld und Bodenstein — die Vernachlässigungen (33) und (34) ein. Dagegen will ich die Reaktion (28) (←), die die beiden Forscher gleichfalls vernachlässigen, in die Rechnung einbeziehen. Es steht ja frei, erst in dem Rechenergebnis $k_8 = 0$ zu setzen.

Wir haben dann in der „Sprache“ von Bodenstein:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_1 y - k_2 C_2 x - k_3 C_3 x + k_8 C_3 y = 0, \tag{42}$$

$$\frac{dy}{dt} = -k_1 C_1 y + k_2 C_2 x + k_3 C_3 x - k_8 C_3 y + 2 k_5 C_2 - 2 k_7 y^2 = 0, \tag{43}$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 C_1 y + k_2 C_2 x - k_3 C_3 x - k_8 C_3 y. \tag{44}$$

Die Addition von (42) und (43) ergibt:

$$2k_6 C_2 - 2k_7 y^2 = 0$$

oder:

(45) $$y = \sqrt{\frac{k_6}{k_7} C_2}\,.$$

Wird dieses y in (42) eingesetzt, so bekommt man:

(46) $$x = \frac{k_1 C_1 + k_4 C_3}{k_2 C_2 + k_3 C_3} \sqrt{\frac{k_6}{k_7} C_2}\,.$$

Werden y und x nach (45) und (46) in (44) eingeführt, so erhält man schließlich:

(47) $$\frac{dC_3}{dt} = \frac{2(k_1 k_2 C_1 C_2 - k_3 k_4 C_3^2)\sqrt{\frac{k_6}{k_7} C_2}}{k_2 C_2 + k_3 C_3}\,,$$

also *dasselbe Ergebnis* wie (38).

Hierzu habe ich wieder zu bemerken, daß y und x nach (45) bzw. (46) *variabel* sind, indessen sie nach (43) bzw. (42) *konstant* sein sollen. Die Gleichungen (42) und (43) sind also mit ihren Folgerungen (45) und (46) *unvereinbar*. Wenn wir aber mit Bodenstein annehmen, daß x und y für *kleine* Zeiträume konstant gesetzt werden können, so darf man nicht die aus dieser Annahme sich ergebenden Beziehungen in eine Gleichung einsetzen, die für die *ganze Reaktionsdauer* gelten soll. Die Rechnungsweise von Bodenstein hält somit einer Kritik *nicht* stand.

Es ist nicht uninteressant, die Gleichungen (45) und (46) mit jenen Werten von x und y in eine Parallele zu stellen, die sich nach meiner Rechnung ergeben.

Da ist zunächst festzustellen, daß Gleichung (45) mit meiner Gleichung (36) *vollkommen identisch* ist. Beide Gleichungen besagen *ganz eindeutig*, daß sich die Bromatome mit den Brommolekeln nach $Br_2 \rightleftarrows 2Br$ im *dynamischen Gleichgewichte* befinden. Nichtsdestoweniger besteht bei M. Bodenstein und *Mitarbeitern*[1]) die Neigung zur Annahme, diese Gleichgewichtseinstellung weniger auf die Raschheit der Reaktion $Br_2 \rightleftarrows 2Br$, als darauf zurückzuführen, daß das nach $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$ verbrauchte Bromatom *sofort* wieder nach

---

1) Vgl. M. Bodenstein, Ztschr. Elektrochem. 30. S. 416. 1924; Walter Müller, Ztschr. f. phys. Chem. 123. S. 1. 1926.

$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$ und $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$ regeneriert wird. Eine derartige Annahme würde zur zeitlichen Unveränderlichkeit von y führen, sie würde zwar mit $dy/dt = 0$, nicht aber mehr mit (45) übereinstimmen, wonach y in dem Maße mit der Zeit *kleiner* wird, als C_2 abnimmt. Es würde alsdann auch ein *anderes* Zeitgesetz resultieren, vor allem würde die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung von dem *ursprünglichen* Gehalt des Bromdampfes an Br und damit von der *Vorgeschichte* des Bromdampfes abhängig sein müssen.

Ich muß daher auf meinem Standpunkt verharren, wonach sich das von **Bodenstein** und **Lind** aufgefundene Zeitgesetz nur auf der Basis der dauernden Einstellung des Gleichgewichtes $Br_2 \rightleftarrows 2Br$ „einwandfrei“ herleiten läßt.

Was die laufende Konzentration $x = [H]$ anlangt, so folgt zunächst aus (36) und (37):

$$\text{(48)} \qquad \begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = -\dfrac{dy}{dt} = \varrho \dfrac{dC_3}{dt} \\ \varrho = \dfrac{1}{4}\sqrt{\dfrac{K}{C_2}} \end{cases}$$

und hieraus und nach (32) unter Berücksichtigung von (33):

$$\text{(49)} \qquad x = \frac{k_1 C_1 (1-\varrho) + k_5 C_3 (1+\varrho)}{k_2 C_2 (1+\varrho) + k_3 C_3 (1-\varrho)} \sqrt{K C_2}\,,$$

welche Gleichung in die Gleichung (46) von **Bodenstein** übergeht, wenn man ϱ gegenüber 1 vernachlässigt, was wegen $y \ll C_2$ zulässig ist.

Die Gleichungen (45), (46), (47) von **Bodenstein** decken sich somit im wesentlichen mit den *meinen*, deren Genesis aber eine ganz andere ist.

7. Die Tatsache, daß die **Bodensteinsche** Gleichung (1), die als allgemein gültiges Postulat sicher unhaltbar ist, fallweise zu richtigen Ergebnissen führt, verlangt nach einer Erklärung.

Mit **K. F. Herzfeld** teile ich die Auffassung, daß der physikalische Grund dafür darin gelegen ist, daß die *absolute* Änderung der Konzentration der instabilen Zwischenstoffe *klein* ist gegenüber der der Reaktanten der Bruttogleichung. Was beispielsweise die Bromwasserstoffbildung anlangt, so weist

Hr. Kollege **Herzfeld** in einem freundlichst an mich gerichteten Schreiben darauf hin, daß die *relativen* Änderungen[1]):

$$\frac{x'}{x},\ \frac{y'}{y},\ \frac{C_1'}{C_1},\ \frac{C_2'}{C_2}$$

zwar von *derselben* Größenordnung sind, daß aber die *absoluten* Änderungen x' und y' *verschwindend klein* sind gegenüber C_1' und C_2'.[2])

Die Rechnungen von **Herzfeld** und **Bodenstein** sind demnach „*Näherungsmethoden*" und als solche kann man sie auch gelten lassen. Ich habe jedoch *Bedenken* gegen ihre Anwendung: Einmal ist diese Rechenmethode — wie ich oben dargetan habe — nicht frei von inneren Widersprüchen, und dann bietet sie keine absolute Gewähr für die Richtigkeit der Rechenergebnisse. So ist die Gleichung (19) von **Bodenstein** unrichtig, zu richtigen Ergebnissen führt die Rechnung erst dann, wenn man bei (19) *nicht* hält, sondern diese Gleichung bis zu den Formen (14) bzw. (15) degeneriert.

Hr. Kollege **Herzfeld** hält aber auch meine Annahme dauernd eingestellter Gleichgewichte für eine Annäherung. Dieser Meinung bin ich nicht. Solche Annahmen können *notwendig* und *zulässig* sein: notwendig, wenn sich ansonst die Zwischenstoffkonzentration nur als kleine Differenz darstellen läßt, zulässig, wenn die Einstellungsgeschwindigkeit gehörig groß ist gegenüber den anderen Geschwindigkeiten der Simultanreaktionen. Die Annahme dauernd eingestellter Gleichgewichte wurde bei Simultanreaktionen wiederholt gemacht und hat sich in tausenden kinetischen Messungen durch das Experiment verifizieren lassen.

Graz, Chemisches Institut der Universität.

---

[1]) Mit den gestrichelten Symbolen sind die Zeitableitungen gemeint.

[2]) Das ergibt sich auch aus meiner Gleichung (48) im Zusammenhalt mit $\varrho \ll 1$ und $C_2' = -2C_1' = -2C_3'$.

(Eingegangen 30. September 1927)

5. *Kritische Geschwindigkeiten für die durch Elektronen an Wolfram ausgelöste sekundäre Kathodenstrahlung;*

von Hermann E. Krefft

1. Einleitung

Die photoelektrische Messung der von langsamen Kathodenstrahlen an Metallen erzeugten weichen X-Strahlung ist schon mehrfach[1]) mit Erfolg dazu benutzt worden, um die den spektroskopischen Methoden nicht zugänglichen Energieniveaus der Elemente zu messen. Die Kurve, welche die von einem anregenden Elektron auf dem Umwege der weichen X-Strahlung erzeugte Anzahl von Photoelektronen als Funktion der anregenden Spannung darstellt, besitzt bei charakteristischen Geschwindigkeiten der anregenden Elektronen plötzliche Richtungsänderungen, welche das Einsetzen von Eigenstrahlung anzeigen. In vielen Fällen stimmen diese Richtungsänderungen mit berechneten Werten von Energieniveaus des untersuchten Elements überein. Jedoch scheinen die mit der Methode verknüpften Vorgänge noch nicht hinreichend bekannt zu sein, um sie zu einem eindeutigen Mittel zu machen. Vor allem der kürzlich entdeckte[2]) große Reichtum an Knicken macht deren Deutung schwierig.

Neben der weichen X-Strahlung besteht die von denselben Elektronen ausgelöste Elektronenstrahlung, welche hier der Kürze halber Sekundärstrahlung genannt sein soll, solange keine Unterscheidung ihrer einzelnen Bestandteile nötig ist. Die Existenz von Diskontinuitäten in der Sekundärstrahlungskurve, d. h. der Kurve, welche die von einem Primärelektron erzeugte Anzahl von Sekundärelektronen als Funktion der Primärgeschwindigkeit darstellt, welche den in der weichen

---

1) Eine Zusammenstellung der Literatur ist bei: O. W. **Richardson** und F. C. **Chalklin**, Proc. Roy. Soc. **110**. S. 247. 1926 zu finden.

2) K. T. **Compton** und C. H. **Thomas**, Phys. Rev. **28**. S. 601. 1926.

X-Strahlung gefundenen Knicken entsprechen, ist eine noch unentschiedene Frage. In einer kürzlich angestellten Untersuchung[1]) wurde zwar eine Anzahl geringer Richtungsänderungen in der Sekundärstrahlungskurve verschiedener Metalle gefunden, jedoch ist es nicht möglich, sie mit den in der weichen X-Strahlung auftretenden Knicken in Einklang zu bringen.

In dem Bestreben, mit einer möglichst reinen metallischen Oberfläche zu arbeiten, sind die meisten der in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen über Sekundärstrahlung mit einem Metall erfolgt, das kurz vor Ausführung der Messungen im Vakuum geglüht werden konnte. Diese Vorbehandlung des Metalls hat einen sehr großen Einfluß auf den allgemeinen Verlauf der Sekundärstrahlungskurve, welcher beweist, daß Gase im Metall oder an dessen Oberfläche die sekundärstrahlenden Eigenschaften des Metalls vollkommen verdecken. Jedoch selbst nach Glühen im besten Vakuum kann die Oberfläche des erkalteten Metalls nicht als gasfrei angesehen werden. Wie gut das Vakuum auch sei, es werden immer noch Gasreste vorhanden sein, die hinreichend sind, um nach Ablauf einiger Zeit die Oberfläche des kalten Metalls teilweise oder ganz zu bedecken.

Um möglichste Reinheit der Oberfläche des Metalls sicherzustellen, scheint es der gegebene Weg zu sein, die Sekundärstrahlung zu messen, während es sich auf einer genügend hohen Temperatur befindet. Auf diese Weise wird die Sekundärstrahlungskurve des Wolframs im Bereich von 10 bis 700 Volt Primärgeschwindigkeit aufgenommen. Unter diesen Bedingungen werden eine Anzahl neuartiger Erscheinungen aufgefunden, die bisher, infolge von die Oberfläche bedeckenden Gashäuten, der Beobachtung entgangen sind. Die Sekundärstrahlungskurve des Wolframs besitzt dann Diskontinuitäten, welche den in der weichen X-Strahlung vorhandenen entsprechen und mit seinen Energieniveaus in Zusammenhang gebracht werden können.

2. Versuchsanordnung

Das Prinzip der Messung besteht darin, daß ein durch Blenden begrenzter Elektronenstrahl von homogener Geschwindig-

---

1) R. L. Petry, Phys. Rev. **26**. S. 346. 1925; **28**. S. 362. 1926.

keit auf eine Wolframscheibe fällt, die den vom übrigen Teil isolierten Boden eines Faradayzylinders bildet. Der von dem Faradayzylinder aufgenommene Strom ist gleich dem Primärstrom, die von der Scheibe an die Wände gelangenden Elektronen bilden den Sekundärstrom. Die Primärgeschwindigkeit ist bestimmt durch die zwischen Kathode und Scheibe angelegte Spannung.

Die zu den endgültigen Messungen benutzte Röhre ist in Fig. 1 schematisch abgebildet. Das Rohr ist vollkommen

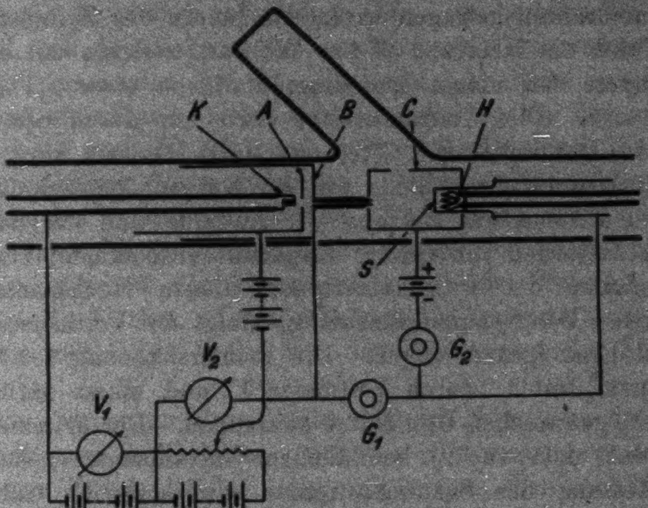


Fig. 1

aus G-702-P-Glas der Corning Glass Works, welches Wolfram einschmilzt, geblasen. Die aus der heißen Kathode *K* tretenden Elektronen werden durch die scheibenförmige Elektrode *A* beschleunigt. Einige von ihnen durchsetzen ein in der Mitte von *A* befindliches Loch von 2 mm Durchmesser und gelangen durch den an *B* befestigten Kanal auf die Wolframscheibe *S*. Diese ist von einer zylindrischen Elektrode *C* umgeben, welche nur die aus *S* ausgelösten Elektronen empfängt. Die Kathode besteht aus einer Spirale von 0,28 mm starkem Wolframdraht, deren Achse mit der Richtung des Primärstrahles zusammenfällt. Der Spannungsabfall an der Kathode beträgt im allgemeinen 2,3 Volt, der Heizstrom etwa 6 Ampere.

Die aus Nickelblech hergestellte Elektrode *B*, welche fest an der Wandung des 32 mm weiten Rohres liegt, dient hauptsächlich zur Abschirmung von Elektronen. Der daran befestigte Kanal ist aus Nickel, 25 mm lang und 2,5 mm weit und ragt ein wenig in den Auffänger *C* hinein. Die meisten Messungen wurden mit einer Scheibe aus 0,025 mm starkem Wolframblech ausgeführt, bei einigen wurde ein doppelt so dickes Blech benutzt. Die kreisrunde, 12 mm im Durchmesser betragende Wolframscheibe bildet den Boden eines ganz aus Wolframblech gepreßten Zylinders von 12 mm Länge, der von Wolframdrähten getragen wird. Im Innern des Zylinders befindet sich ein Heizband *H* aus Wolfram, welches mit 13 bis 16 Ampere bei einem Spannungsabfall von etwa 5 Volt belastet wird. Die Wolframscheibe wird nur durch Strahlung geheizt. Der Auffänger *C* ist aus Molybdänblech hergestellt. Die Entfernung der Scheibe von der Kathode beträgt 60 mm.

Die Ströme zur Heizung der Kathode und der Scheibe werden Batterien von großer Kapazität entnommen; zur Beschleunigung der Primärelektronen dienen Hochspannungsbatterien. Die Spannungsmessung erfolgt mit Voltmetern, die auf 0,2 Proz. genau zeigen. Die Primärspannung setzt sich aus einem festen, durch Voltmeter V_1 und einem variablen, durch V_2 gemessenen Bestandteil zusammen. Der Primärstrom wird mit dem in G_1 befindlichen Galvanometer gemessen. Zur Messung des Sekundärstromes wird dasselbe Galvanometer durch Umschalten nach G_2 verlegt. Auf diese Weise fallen Störungen durch Änderung der Empfindlichkeit fort und es werden nur Ausschläge verglichen. Der Primärstrom beträgt, je nach der Geschwindigkeit, 1 bis 5 Mikroampere. Bei allen Messungen befindet sich die Scheibe auf gleichem Potential mit dem Kanal; der Auffänger *C* wird einige Volt positiv gegen die Scheibe gemacht. Das Potential der Elektrode *A* ist immer um 100 bis 200 Volt höher als das von *B* oder von der Scheibe. Während einer Messung bleibt die Spannungsdifferenz zwischen *A* und *B* konstant. Der Primärstrom hat keinen konstanten Wert, jedoch ist seine Änderung mit der Geschwindigkeit nicht bedeutend. Das die Scheibe heizende Band *H* ist um 10 Volt positiv gegen diese gemacht, wodurch Elektronenaustritt aus *H* verhindert wird.

Das Vakuum wird nur durch in flüssige Luft eingetauchte Kokosnußkohle aufrecht erhalten. Nachdem das Rohr einige Male bei 450° C gebacken und belastet und die Kohle gut entgast worden ist, wird es zusammen mit der Kohle von der Diffusionspumpe abgeschmolzen. Es ist unter diesen Umständen nicht nötig, dauernd flüssige Luft an der Kohle zu halten. Soll eine Messung ausgeführt werden, dann genügt eine halbstündige Belastung des Rohres, nachdem die flüssige Luft wieder angebracht worden ist, um das Vakuum wiederherzustellen. Eine genaue Kontrolle des Vakuums ist bei diesen Messungen durchaus notwendig. Denn es besteht die Möglichkeit, daß das Vakuum bei verchiedenen Temperaturen der Scheibe verschieden gut ist. Es ist daher dicht neben der Kathode ein dünner Molybdändraht angebracht, der negativ gegen diese gemacht wird und einen Teil der durch die Entladung erzeugten Ionen aufnimmt. Damit ist eine sehr genaue Kontrolle des Vakuums ermöglicht. Durch Vergleich mit einem empfindlichen Mc Leodmanometer läßt sich schließen, daß das Vakuum während der Messungen bei heißer Scheibe etwa 10^{-8} mm Hg beträgt. Die Größe des Ionisationsstromes wird in kaum merklicher Weise von der Temperatur der Scheibe beeinflußt.

Die Temperatur der Scheibe wird mit Hilfe eines an einer Standardlampe kalibrierten optischen Pyrometers gemessen. Zu diesem Zweck ist das Rohr mit einem ebengeschliffenen Fenster von 25 mm Durchmesser versehen, welches auf einen unter 45° gegen das Rohr geneigten Ansatz aufgeschweißt ist. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt 5°.

3. Wirkungsweise des Rohres

Bei Betrachtung der Wirkungsweise des hier benutzten Rohres dürfen eine Anzahl von störenden Vorgängen, die durch seine Bauart bedingt sind, nicht außer acht gelassen werden. Ihre Berücksichtigung ist für eine kritische Beurteilung der Meßergebnisse notwendig. Einige dieser Störungen sind stets vorhanden, wo ein Elektronenstrahl zwecks räumlicher Begrenzung durch Blenden hindurchtritt. Alle Angaben, welche sich auf die Menge der Sekundärstrahlung beziehen, werden durch sie wesentlich verfälscht.

Die Zahl der von einem Primärelektron erzeugten Sekundärelektronen, n, sollte unabhängig sein von dem der Elektrode A erteilten Potential e_A. Die Zusammenstellung in Tabelle 1 weist aber einen recht erheblichen Einfluß auf. Es handelt sich hier nicht um eine durch falschgehende Elektronen erzeugte Wirkung. Vielmehr ist die Veränderlichkeit von n darauf zurückzuführen, daß der Primärstrahl eine gewisse Inhomogenität besitzt, die von e_A und i_A, dem Strome nach A, abhängt. Die Primärgeschwindigkeit ist durch die zwischen der Kathode und der Scheibe angelegte Spannung gegeben. Wie auch aus eingehenden Versuchen von **Farnsworth**[1]) hervorgeht, haben im Primärstrahl etwa 95 Proz. der Elektronen eine der vollen beschleunigenden Spannung entsprechende Geschwindigkeit, während der Rest, der von der an den Blendenrändern ausgelösten Sekundärstrahlung stammt, sich über den Bereich zwischen Null und der vollen Primärgeschwindigkeit verteilt. Im Falle, daß e_A größer ist als das dem Zylinder B erteilte Potential, welches gleich dem der Scheibe ist, besteht zwischen A und B ein Gegenfeld, welches den langsamen und damit größeren Teil der an A erzeugten Sekundärstrahlung zurückhält. Entsprechend der größeren Homogenität des Primärstrahls fällt n um so größer aus, je größer die Spannung zwischen A und B ist. Auch an den Wänden des Kanals wird Sekundärstrahlung erzeugt, die sich zum Teil dem Primärstrahl zugesellt. Die unterhalb 600 Volt gemessenen Werte von n sind also zu niedrig, da unterhalb dieser Spannung die Sekundärstrahlung mit der Primärgeschwindigkeit wächst.

Tabelle 1

Einfluß der Spannung an A auf n

Messung Nr.	Primärgeschw. in Volt	e_A Volt	i_A Milliamp.	n	Δn	$\frac{\Delta n}{n}$
113 b	700	900	14,25	1,2650	0,170	1,35%
	700	700	6,30	1,2480		
114 a	300	500	14,75	1,0690	0,173	1,62%
	300	300	5,85	1,0517		
115 c	50	250	9,00	0,5492	0,222	4,05%
	50	50	1,70	0,5270		

---

[1]) H. E. **Farnsworth**, Phys. Rev. **20**. S. 358. 1922.

Die Inhomogenität des Primärstromes ist die hauptsächlichste Fehlerquelle. Weniger erheblich wird n dadurch beeinflußt, daß einige der an der Scheibe ausgelösten Elektronen auf den Kanal, anstatt auf den Auffänger gelangen. Fernerhin besteht die Möglichkeit, daß einige der am Auffänger ausgelösten Elektronen auf die Scheibe zurückgelangen, obwohl diese um einige Volt negativ gegen den Auffänger ist. Diese Fehler sollten aber klein sein, verglichen mit der Inhomogenität des Primärstrahls. Durch weiche X-Strahlung hervorgerufene Wirkungen liegen ohne Zweifel weit unterhalb der Empfindlichkeit des Galvanometers. Das Magnetfeld des Heizbandes H könnte störend wirken, indem es den langsamen Teil der Sekundärstrahlung zurückhält. Jedoch kann dieser Einfluß nicht groß sein, da keine merkliche Veränderung mit der Temperatur festgestellt werden konnte. Auch bei kalter Scheibe, unmittelbar nach Abstellen des Heizstromes, ist stets ein Kleinerwerden von n beobachtet worden.

Während diese Störungen mit Bezug auf die Reproduzierbarkeit der bei einer bestimmten Primärgeschwindigkeit ausgelösten Elektronenmenge berücksichtigt werden müssen, sollten sie keinen Einfluß haben auf die Lage von Knicken in der Sekundärstrahlungskurve, soweit diese Knicke durch die Eigenschaften der Scheibe bedingt sind. Sind aber solche Knicke in der Sekundärstrahlung der Metalle vorhanden, dann besteht durchaus die Möglichkeit, daß sich zu den Knicken der Scheibe solche von anderen Elektrodenteilen hinzugesellen. So können sprunghafte Änderungen in n dadurch eintreten, daß sich die Inhomogenität des Primärstromes sprunghaft ändert, infolge von dem Blendenmaterial angehörenden Knicken. Auch zum Material des Auffängers gehörende Knicke können möglicherweise auftreten. Knicke dieser Art sind aber jedenfalls relativ schwach, da immerhin der Primärstrom zu 95 Proz. als homogen angesehen werden kann.

Verunreinigungen im Scheibenmaterial können aber durchaus Anlaß zu intensiven Knicken geben. Während die Wolframscheibe geglüht wird, diffundieren solche Verunreinigungen an die Oberfläche und können sich dort, auch wenn sie in geringen Mengen vorhanden sind, sehr bemerkbar machen. Das gleiche gilt von an der Oberfläche festgehaltenen Gasen.

Während alle bisher in Erwägung gezogenen fremden Knicke jedenfalls ihrer Natur nach echt sind, besteht die Möglichkeit, daß künstliche Knicke durch Wandern des Primärstrahles auf der Scheibe erzeugt werden. Versuche mit verschiedenen Scheiben weisen darauf hin, daß ihre Oberfläche nicht homogen ist. Ohne Zweifel kann durch eine Verlagerung des Primärstrahles eine Richtungsänderung in der Sekundärstrahlungskurve erzeugt werden. Bei gutem Vakuum ist kein Grund für ein plötzliches Wandern des Primärstrahles vorhanden, wohl aber ist eine derartige Erscheinung mit mangelhaftem Vakuum beobachtet worden.

4. Allgemeiner Verlauf der Sekundärstrahlungskurve

Der allgemeine Verlauf der Sekundärstrahlungskurve des Wolframs ist aus Fig. 2 ersichtlich. Kurven I und II wurden mit zwei verschiedenen Wolframscheiben gemessen, das Rohr ist aber dasselbe, ebenso die Versuchsbedingungen, so daß der Unterschied zwischen den beiden Kurven, die beide bei einer

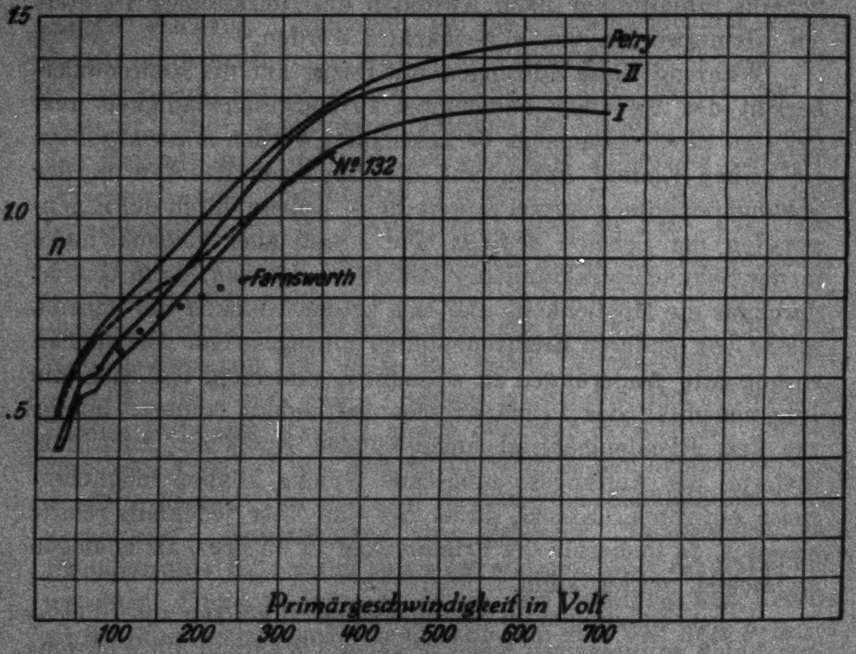


Fig. 2

Temperatur der Scheibe von etwa 1250° K aufgenommen sind, nicht auf die oben erörterten Störungen zurückgeführt werden kann. Vielmehr handelt es sich darum, daß beide Scheiben verschieden große Sekundärstrahlung besitzen. Sehr auffallend ist der zwischen 60 und 70 Volt Primärgeschwindigkeit stark verminderte Anstieg der Kurven, der Anlaß zu einem erheblichen Knick gibt. Bei einer Primärgeschwindigkeit von 630 Volt erreichen beide Kurven ein Maximum. Dieses Maximum ist nicht leicht feststellbar, da die Kurve in diesem Bereich nur wenig gekrümmt ist. Die bei dieser Geschwindigkeit von einem Primärelektron erzeugte Zahl von Sekundärelektronen beträgt 1,294 bzw. 1,400. Die in der Fig. 2 gezeigte Kurve Nr. 132 des kalten Wolframs ist mit derselben Scheibe wie Kurve Nr. II aufgenommen. Bei kleinen Primärgeschwindigkeiten ist die Sekundäremission wesentlich höher, für größere Geschwindigkeiten geringer und folgt sehr nahe dem Verlauf der mit Scheibe Nr. I bei 1250° K aufgenommenen Kurve. In diesem Falle ist die Gasbeladung noch verhältnismäßig gering. Bei starker Gasbeladung ist eine wesentlich größere Emission im Bereich kleiner Geschwindigkeiten vorhanden. Das Maximum der Sekundäremission wird dann bei kleineren Primärgeschwindigkeiten, bis herab zu 200 Volt, gefunden. Die Emission bei höheren Geschwindigkeiten ist dann auch geringer.

Die von Petry[1]) an kaltem Wolfram gemessene Kurve stimmt in ihrem allgemeinen Verlauf gut überein mit den Kurven der Fig. 2. Sowohl Petry als auch Farnsworth[2]) erhalten den Knick bei 65 Volt nicht. Auch Kurve Nr. 132 des kalten Wolframs besitzt keinen solchen Knick.

Bei den meisten Messungen wird dem Auffänger eine um einige Volt gegen die Scheibe positive Spannung erteilt. Auch bei positiver Auffängerspannung hängt n ein wenig von dieser ab. Erhöhung der Auffängerspannung von + 1 Volt auf + 6 Volt verändert n um etwa 2 Proz., eine weitere Erhöhung auf + 10 Volt vergrößert n um weitere 0,5 Proz.

---

[1]) R. L. Petry, Phys. Rev. 28. S. 362. 1926.

[2]) H. E. Farnsworth, Phys. Rev. 25. S. 41. 1925.

5. Reproduzierbarkeit von *n*

Die von einem Primärelektron bei einer bestimmten Primärgeschwindigkeit erzeugte Zahl *n* von Sekundärelektronen ist bei heißer Scheibe mit ungewöhnlicher Genauigkeit reproduzierbar. Da die Zusammensetzung des Primärstrahles von der Spannung an *A* und dem Strome nach dieser Elektrode abhängt, müssen natürlich deren Werte festgehalten werden. Weiterhin müssen die Temperatur der Scheibe, die Spannung am Auffänger und das Vakuum berücksichtigt werden. Aus den in Tab. 2 zusammengestellten Messungen, bei denen die Primärgeschwindigkeit 600 Volt beträgt, ist ersichtlich, daß eine Reproduktion von *n* bei heißer Scheibe innerhalb 0,1 Proz. möglich ist. Diese Reproduzierbarkeit weist auf sehr reine Versuchsbedingungen hin. Vor Beginn der Messungen von Tab. 2 wurde die Scheibe etwa eine Stunde lang bei 1450° K geglüht. Die Entladung wurde nur bei Nacht unterbrochen. Bei kalter Scheibe ändert sich *n* sehr wesentlich mit der Zeit. Die von der kalten Scheibe aufgenommenen Gase werden durch die Belastung des Rohres geliefert. Wird die Belastung unterbrochen, dann ist das Vakuum zu hoch, als daß ein merklicher Einfluß auf *n* mit der Zeit stattfinden könnte. Die Sekundäremission nimmt mit wachsender Gasbeladung ab bei einer Geschwindigkeit von

Tabelle 2

Variation von *n* infolge Gasaufnahme bzw. Gasabgabe
Primärgeschwindigkeit: 600 Volt

Datum	Zeit	Temperatur	*n*	Datum	Zeit	Temperatur	*n*
26. 7.	4 15 p. m.	1270° K	1,3970	27. 7.	4 10 bis		
27. 7.	9 20 a. m.	1270 „	1,3972		4 25 p. m.	1450° K	
	11 55 „ „	1270 „	1,3970		4 35 „ „	1270 „	1,3810
	12 01 p. m.	kalt	1,3952		5 00 „ „	1270 „	1,3815
	12 10 „ „	„	1,3902	28. 7.	9 04 a. m.	1270 „	1,3815
	1 45 „ „	„	1,3320		9 30 „ „	1270 „	1,3820
	2 00 „ „	„	1,3185		9 36 bis		
	2 30 „ „	„	1,2965		10 06 a. m.	1450 „	
	3 00 „ „	„	1,2725		10 16 „ „	1270 „	1,3910
	3 05 „ „	1270° K			10 25 bis		
	3 11 „ „	1270 „	1,3815		11 35 a. m.	1450 „	
	3 33 „ „	1270 „	1,3450		1 34 p. m.	1270 „	1,3962
	4 03 „ „	1270 „	1,3520		1 59 „ „	1270 „	1,3975

600 Volt. Zunahme der Sekundäremission mit der Gasbeladung wird nur bei kleinen Primärgeschwindigkeiten beobachtet. Nachdem *n* um etwa 9 Proz. kleiner geworden ist infolge der Gasbeladung, wird die Heizung der Scheibe wieder angestellt. Wie aus dem Anwachsen von *n* ersichtlich ist, erfolgt die Gasabgabe allmählich. Durch zeitweise Erhöhung der Temperatur wird sie beschleunigt. Nach genügend langem Glühen wird der alte Wert von *n* wieder erreicht. Dieser Vorgang ist in Fig. 3 anschaulich gemacht.

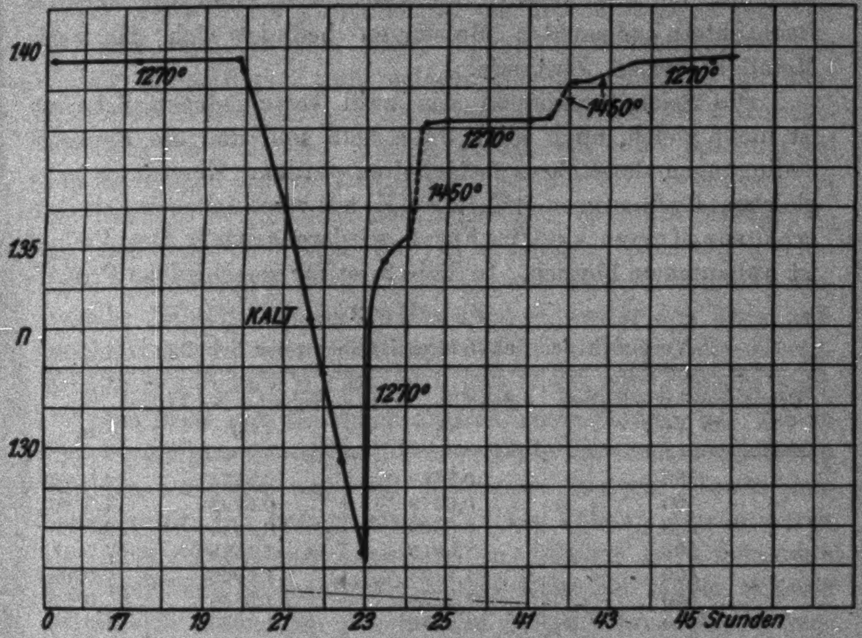


Fig. 3

Selbst bei hoher Temperatur ändert sich *n* in noch meßbarer Weise, wenn nur die Scheibe genügend lange geglüht wird. Das beweist, daß auch nach längerem Glühen bei 1450° K die Scheibe noch nicht vollkommen gasfrei ist, was mit anderen Erfahrungen über an der Oberfläche von Wolfram adsorbiertem Sauerstoff übereinstimmt. Zweistündiges Glühen bei 1450° K bringt die Scheibe anscheinend sehr nahe ihrem endgültigen Zustand. Für eine genaue Reproduktion von *n* muß also die Scheibe genügend lange, möglichst bei höherer

Temperatur als bei der Messung, geglüht werden. Leider erlaubt die Bauart des Rohres eine Erhitzung der Scheibe oberhalb 1500° K nicht.

Die erhebliche Änderung der Sekundäremission mit der Zeit bei kaltem Metall zeigt, daß solche Messungen unbrauchbar sind. Am kalten Metall kann nur ein zufälliger, vorübergehender Zustand in der Gasbeladung gemessen werden. Nach Ablauf einiger Zeit, deren Länge offensichtlich von der Höhe des Vakuums abhängt, stellt sich ein Endzustand in der Gasbeladung ein und n wird konstant. Bei allen von anderen Beobachtern gemachten Messungen befindet sich das kalte Metall in diesem Zustande.

Die Sekundäremission von zwei verschiedenen Scheiben ist nicht gleich, auch wenn diese heiß sind und die Betriebsbedingungen des Rohres festgehalten werden. Zwei unter nahe gleichen Bedingungen bei 1250° K mit verschiedenen Scheiben erhaltene Kurven sind in Fig. 2 wiedergegeben. Der Verlauf ist vollkommen ähnlich. In Tab. 3 ist für verschiedene Primärgeschwindigkeiten das Verhältnis der Werte von n der beiden Scheiben zusammengestellt. Es ist ungefähr konstant. Die Werte n_{I} und n_{II} sind aus einer größeren Anzahl von Messungen herausgegriffen, die unter nicht vollkommen gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt wurden.

Tabelle 3

Vergleich der Sekundäremission zweier Scheiben

Primärgeschwindigkeit in Volt	Scheibe Nr. I n_{I}	Scheibe Nr. II n_{II}	$\frac{n_{\mathrm{II}}}{n_{\mathrm{I}}}$
50	0,5465	0,5775	1,0565
100	0,6478	0,6992	1,0790
200	0,8620	0,9250	1,0730
300	1,0915	1,1525	1,0555
400	1,2195	1,2925	1,0600
500	1,2750	1,3830	1,0850
600	1,2930	1,4030	1,0850
700	1,2910	1,3980	1,0825

6. Messungen

In dem untersuchten Bereich von 10—700 Volt Primärgeschwindigkeit wurden vier Kurven aufgenommen, eine mit kalter Scheibe, die anderen bei 1270° K, 1340° K und

1410° K. Die Abstände, in denen die Primärgeschwindigkeit variiert wird, betragen 0,5 Volt zwischen 10 und 25 Volt, 1 Volt zwischen 25 und 80 Volt, 2 Volt zwischen 80 und 150 Volt und 5 Volt bei den größeren Geschwindigkeiten. Die so gemessene Sekundärstrahlungskurve besitzt eine Anzahl von Knicken, die mit großer Genauigkeit reproduziert werden können. Nur solche Knicke, die bei dieser Variation der Primärgeschwindigkeit auftreten, werden in den weiteren Messungen näher untersucht. Im Anschluß an diese vier Meßreihen werden eine große Anzahl von Beobachtungen gemacht, die sich zum Teil mit einer genaueren Bestimmung einiger Knicke beschäftigen, zum anderen Teil dem Studium des Einflusses der Adsorption von Gasen auf den Verlauf der Sekundärstrahlungskurve dienen. Ferner werden bei einer großen Zahl von Messungen die Betriebsbedingungen des Rohres variiert, um die Realität der Knicke sicherzustellen. Mehrere Messungen, die sich lückenlos über den untersuchten Geschwindigkeitsbereich verteilen, wurden anfänglich mit einer 0,05 mm dicken Scheibe (Scheibe I) ausgeführt. Danach wurde das Rohr aufgeschnitten und eine 0,025 mm dicke Scheibe (Scheibe II) eingebaut, mit welcher die Mehrzahl der Messungen gemacht sind.

Ein Rohr mit ähnlicher Elektrodenanordnung, wie das in Fig. 1 gezeigte, das aber an beiden Enden mit außen gekitteten Schliffen versehen war und wesentlich andere Dimensionen besaß, wurde im Anfang benutzt. Das Vakuum wurde durch eine Quarz-Diffusionspumpe und in flüssige Luft getauchte Kokosnußkohle erzeugt. Mit diesem Rohr bei heißer Scheibe ausgeführte Messungen waren nicht genau reproduzierbar, vor allen Dingen war das Vakuum zu verschiedenen Zeiten verschieden gut. Nur unter besonders günstigen Bedingungen trat der auch in Fig. 3 sichtbare Knick bei 65 Volt auf. Kurve Nr. 91, Fig. 7, wurde mit diesem Rohr aufgenommen. Dieses Rohr wurde nach einiger Zeit aufgegeben.

Von den endgültigen Messungen ist ein Teil in den Figg. 4 bis 12 wiedergegeben. Die Versuchbedingungen für diese Messungen sind in Tab. 4 zusammengestellt. In diesen Figuren ist als Primärgeschwindigkeit die zwischen dem negativen Ende der Kathode und der Scheibe angelegte Spannung angegeben. Die von einem Primärelektron erzeugte Anzahl Sekundärelektronen, n, wird als Quotient von Sekundär- und Primärstrom erhalten.

Tabelle 4
Versuchsbedingungen der Kurven
V = Spannung an B und Scheibe

Messung Nr.	Temperatur (Kelvin)	e_A (Volt)	Spannung am Auffänger (Volt)	Messung Nr.	Temperatur (Kelvin)	e_A (Volt)	Spannung am Auffänger (Volt)
91	1450	100	+ 6	158	1410	$V + 200$	+ 10
106	1450	$V + 200$	+ 10	160	1270	$V + 200$	+ 10
110	1250	$V + 200$	+ 6	161	kalt	$V + 200$	+ 10
118	1250	$V + 200$	+ 2	164	„	$V + 200$	+ 10
126	1480	$V + 200$	+ 10	167	1270	$V + 200$	+ 10
127	1450	$V + 100$	+ 4	168	kalt	$V + 200$	+ 10
130	kalt	$V + 200$	+ 10	170	1270	$V + 200$	+ 10
131	„	$V + 100$	+ 1	171	kalt	$V + 200$	+ 10
132	„	$V + 200$	+ 10	172	1410	$V + 200$	+ 10
135	1270	$V + 100$	+ 1	174	kalt	$V + 100$	+ 1
138	1270	$V + 100$	− 4	175	„	$V + 100$	+ 1
139	kalt	$V + 100$	+ 1	176	„	$V + 100$	+ 1
141	1340	$V + 200$	+ 4	178	1450	$V + 200$	+ 10
144	kalt	$V + 200$	+ 4	184	1350	$V + 200$	+ 10
148	1410	$V + 200$	+ 6	194	1270	$V + 200$	+ 10
150	kalt	$V + 200$	+ 6	195	1270	$V + 150$	+ 4
151	1270	$V + 200$	+ 10	196	1270	$V + 150$	+ 6
156	kalt	$V + 200$	+ 10				

Der allgemeine Verlauf der Sekundärstrahlungskurve ist bereits in Fig. 2 gezeigt worden. Der Bereich von 10—80 Volt Primärgeschwindigkeit ist in Fig. 4 in größerem Maßstabe dargestellt. Die beiden in dieser Figur abgebildeten Kurven sind mit zwei verschiedenen Scheiben gemessen worden; sie sind aus einer großen Zahl von unter verschiedenen Bedingungen aufgenommenen Kurven herausgegriffen und leicht reproduzierbar. In beiden Fällen ist die Scheibe heiß.

Unterhalb 16 Volt wächst die an der Scheibe ausgelöste Elektronenmenge mit der Primärgeschwindigkeit. Zwischen 16 und 22 Volt nimmt die Sekundärstrahlung so erheblich ab, daß bei 16 Volt ein wohldefiniertes Maximum entsteht. Oberhalb 22 Volt nimmt n wieder zu. Bei etwa 32 und 40 Volt besitzen beide Kurven Wendepunkte, deren Einzelheiten an Fig. 4 nicht erkennbar sind. Mit wachsender Primärgeschwindigkeit nimmt n auch weiterhin zu, allerdings in stark abnehmendem Maße. Im Bereich von 60—70 Volt erfährt die Kurve eine starke Richtungsänderung, die durch Knicke bei 62, 66 und 71 Volt hervorgerufen wird.

Von 70 Volt an bis 630 Volt nimmt die Sekundärstrahlung ziemlich gleichmäßig zu. Auch in diesem Bereich treten eine Anzahl von Knicken auf, die zum Teil mit Richtungsänderungen verbunden sind, aber nicht intensiv genug sind, um im Maßstabe der Fig. 2 erkennbar zu sein. Im allgemeinen sind diese Knicke um so schwieriger zu messen, je höher die Primärgeschwindigkeit ist, bei welcher sie auftreten. Das bei 630 Volt liegende flache Maximum der Sekundärstrahlungskurve hat natürlich mit den hier gesuchten Richtungsänderungen nichts zu tun.

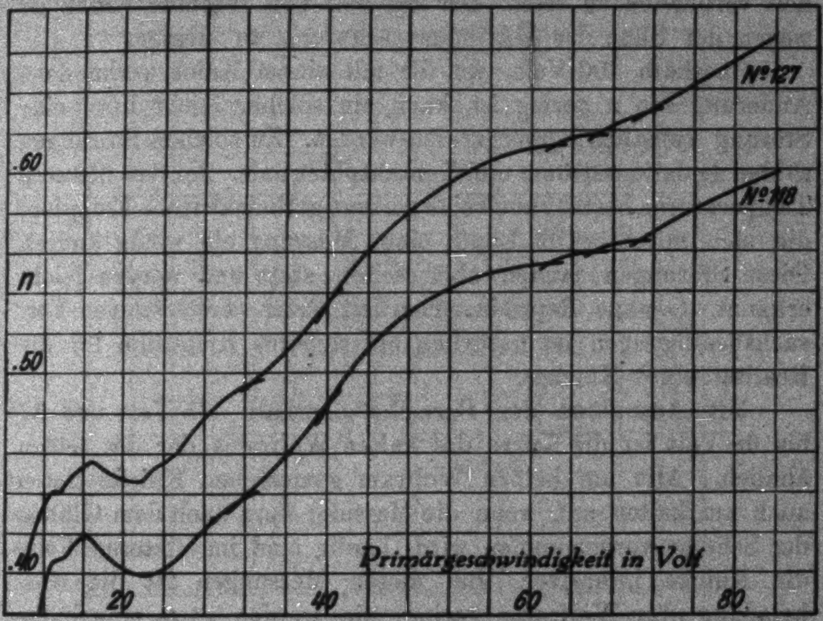


Fig. 4

An Fig. 2 ist bei etwa 100 Volt eine deutliche Abnahme der Steilheit sichtbar. Wie Fig. 3 zeigt, liegt bei 108 Volt ein Knick, der diese Richtungsänderung verursacht. Weiterhin besteht ein fast ebenso starker Knick bei 129 Volt und zwei schwächere bei 90 und 140 Volt.

Eine Zunahme der Steilheit erfolgt bei 185 und 235 Volt. Ferner sind Knicke vorhanden bei 160, 255 und 277 Volt.

Bei 390 und 420 Volt treten zwei intensive Knicke auf. Ein schwacher Knick wird bei 330 Volt gemessen. Wegen der Krümmung der Kurve ist es schwierig zu sagen, ob auch eine Richtungsänderung stattfindet. Dasselbe gilt von zwei Knicken bei 445 und 460 Volt, die leicht erhalten werden. Ein bei 495 Volt liegender Knick ist mit einer deutlichen Zunahme der Steilheit verbunden. Auch bei 525 Volt wird ein Knick leicht erhalten. Dieser scheint mit Abnahme der Steilheit verbunden zu sein. Der bei 590 Volt liegende Knick ist wegen der Nähe des Maximums schwierig zu messen.

Oberhalb 400 Volt, wo die mit einem Knick verbundene Änderung von n gering ist, kann ein solcher leicht durch eine Störung künstlich hervorgerufen werden. Zu solchen Störungen zählen Isolationsströme und Kontaktpotentiale. Bei den höheren Temperaturen besteht auch eine geringe glühelektrische Emission, die sich mitunter im Laufe einer Messung ein wenig ändert. Diese Störungen fanden aber selten statt und werden leicht erkannt. Genaue Reproduzierbarkeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen ist natürlich ein sicheres Kriterium für die Realität eines Knickes.

Mit Ausnahme der Bereiche oberhalb 475 Volt und 57 bis 68 Volt ist die Kurve des kalten Wolframs der des heißen ähnlich. Alle am heißen Wolfram gemessenen Knicke treten auch am kalten auf, wenn die Messung kurz nach dem Glühen der Scheibe vorgenommen wird; häufig sind im letzteren Falle die Knicke intensiver. Bei diesen Messungen ist die Gasbeladung des Wolframs gering; sie werden etwa eine halbe Stunde nach Glühen der Scheibe begonnen. Während der Messung wächst die Gasbeladung der Scheibe und damit ändert sich n. Wie schon weiter oben erwähnt wurde, werden die zur Beladung der Scheibe dienenden Gase durch die Belastung des Rohres erzeugt. Je höher die Primärgeschwindigkeit und damit die Belastung ist, um so schneller ändert sich auch n. Bei kleinen Primärgeschwindigkeiten ändert sich n in kaum merkbarer Weise im Laufe einer Messung, aber oberhalb 200 Volt wird die Änderung erheblich. Da alle Galvanometerablesungen in regelmäßigen Zeitabständen erfolgen, sollte die zunehmende Gasbeladung keinen Einfluß auf die Lage von Knicken haben. Auch sollten dadurch keine Richtungsänderungen entstehen. Die Verschiedenheit zwischen den Kurven des heißen und kalten Wolframs bei 65 Volt und oberhalb 475 Volt wird in einem späteren Abschnitt erörtert, der den Einfluß einer Gasbeladung eingehender behandelt.

7. Spezielles Studium der Knicke

Über das Maximum bei 16 Volt, Fig. 5, liegen drei Meßreihen mit Scheibe I und vier mit Scheibe II vor. Mit Scheibe I wird das Maximum stets bei 16,0 Volt erhalten, das Minimum bei 22,0, 22,0 und 22,5 Volt. Bei 13 Volt ist eine Einbuchtung vorhanden. Mit Scheibe II wird das Maximum bei 16,0, 15,5, 16,5 und 17,0 erhalten, das Minimum bei 21 Volt. Kurve Nr. 135, Fig. 5, ist eine von diesen. Hier ist auch eine Ein-

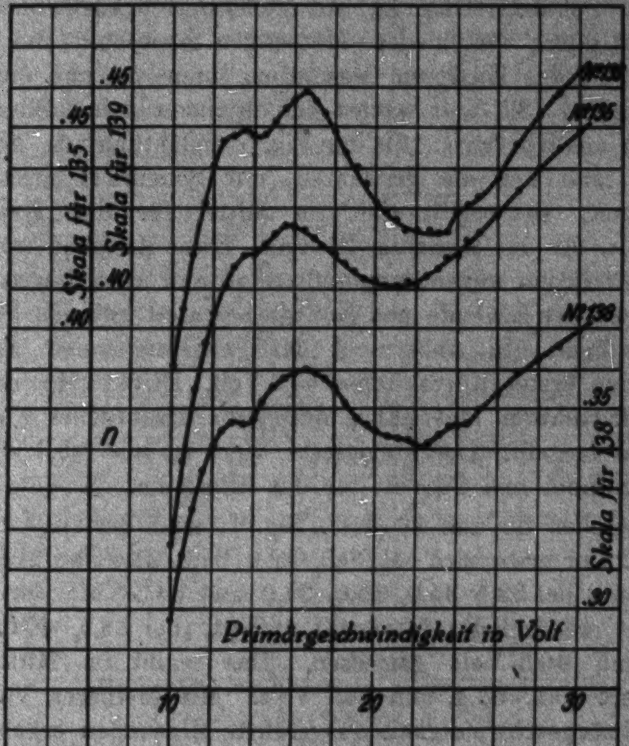


Fig. 5

buchtung bei 13,5 Volt deutlich erkennbar. Die relative Abnahme von *n* zwischen 16 und 22 Volt ist um so geringer, je höher die Temperatur der Scheibe ist. Wird der Auffänger um 4 Volt negativ gegen die Scheibe gemacht, so erhält man Kurve Nr. 138, deren Verlauf der mit positiver Auffängerspannung aufgenommenen Kurve vollkommen ähnlich ist. Anscheinend kommt das Maximum dadurch zustande, daß oberhalb 16 Volt die Reflexion der Primärelektronen stark abnimmt. Daß bei diesen kleinen Primärgeschwindigkeiten ein großer Teil der Sekundärstrahlung aus reflektierten Elektronen besteht, ist durch verschiedene Messungen erwiesen.[1] Bei kalter Scheibe ist das Maximum wesentlich intensiver und die Einbuchtung bei 13,5 Volt wächst sich zu einem kleinen Maximum aus, wie aus Kurve Nr. 139 der Fig. 5 ersichtlich ist. Berücksichtigt man nur die genaueren, mit Scheibe II erhaltenen Messungen, so ergibt sich im Mittel für das Maximum 16,3 Volt, für das Minimum 21 Volt. Diese Angaben bedürfen einer Korrektion wegen Spannungsabfall und Austrittsgeschwindigkeit an der Kathode und Kontaktpotential zwischen Scheibe und Kathode. In Anbetracht der Schaltungsweise betragen die beiden ersten Korrektionen −1 Volt. Direkte Messung der Gesamtkorrektion legt nahe, daß kein wesentliches Kontaktpotential besteht. Der korrigierte Wert ist also 15,3 Volt für das Maximum und 20 Volt für das Minimum.

Zwischen 30 und 40 Volt, Fig. 6, sind drei Knicke vorhanden. Der erste wird bei 30,0, 32,0, 31,0, 31,0 und 31,5 Volt, der zweite bei 33,5 35,0, 35,0, 34,0 und 34,5 Volt, der dritte, der mit wechselnder Intensität auftritt, bei 38,5, 40,0, 40,0, 39,5 und 40,5 Volt gemessen. Das ergibt im Mittel und korrigiert 30,1, 33,4 und 38,7 Volt. Mit kleinerer Variation der Primärgeschwindigkeit ausgeführte Messungen ergeben für die beiden ersten Knicke 30,5 und 34,0 Volt, korrigiert 29,5 und 33,0 Volt. Kurve Nr. 195, Fig. 6, ist eine von diesen Messungen. Die Pfeile geben die Art der Änderung der Primärgeschwindigkeit an.

Die bei etwa 60 und 70 Volt vorhandenen sehr starken

---

[1] H. E. Farnsworth, Phys. Rev. 25. S. 41. 1925; A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 253. 1925.

Richtungsänderungen werden leicht erhalten, ihre Einzelheiten sind aber nicht immer reproduzierbar. Wird die Primärgeschwindigkeit grob variiert, so erhält man mit heißem Wolfram stets Kurven wie Nr. 196, Fig. 7. Es sind starke Knicke bei 62 und 71 Volt vorhanden. Kurve Nr. 91 wurde mit dem anfänglich benutzten Rohr mit Schliffen, Nr. 110 mit Scheibe I und Nr. 196 mit Scheibe II erhalten. Wird die Primärgeschwindigkeit in kleineren Abständen variiert, so erhält man Kurven wie Nr. 126, 148 und 150. Die mit kaltem Wolfram aufgenommene Kurve Nr. 150 besitzt Knicke bei 55, 58, 63, 68, 72,5 und 76 Volt. Mit sehr heißer, gut ausgeglühter Scheibe erhält man aber Knicke bei 55, 62, 66,

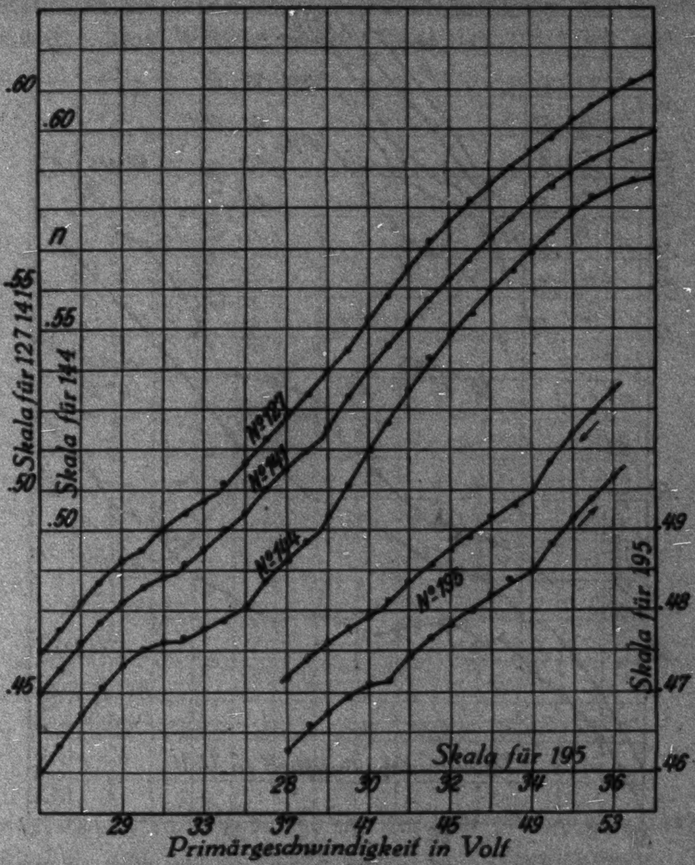


Fig. 6

70,5 und 76 Volt. Ist die Scheibe nicht genügend ausgeglüht, so treten die Knicke des kalten Metalls mit auf und verwirren das Bild. Es ist auffallend, daß von 57 Volt an bis 68 Volt die bei kalter Scheibe aufgenommene Kurve wesentlich anders verläuft als die bei heißer Scheibe aufgenommene. Der Knick bei 56 Volt erscheint bei heißem Wolfram meistens nicht. Drei oberhalb 1400° K aufgenommene Kurven sind in guter Übereinstimmung miteinander und zeigen den bei kaltem Metall auftretenden starken Knick bei 68 Volt nicht. Sie liefern folgende Knicke: 61,0, 62,0 und 61,0 Volt; 65,0, 66,0 und 66,5 Volt; 70,5 70,5 und 70,0 Volt; 76,0, 76,0 und 75,5 Volt. Daraus ergibt sich im Mittel und korrigiert 60,3,

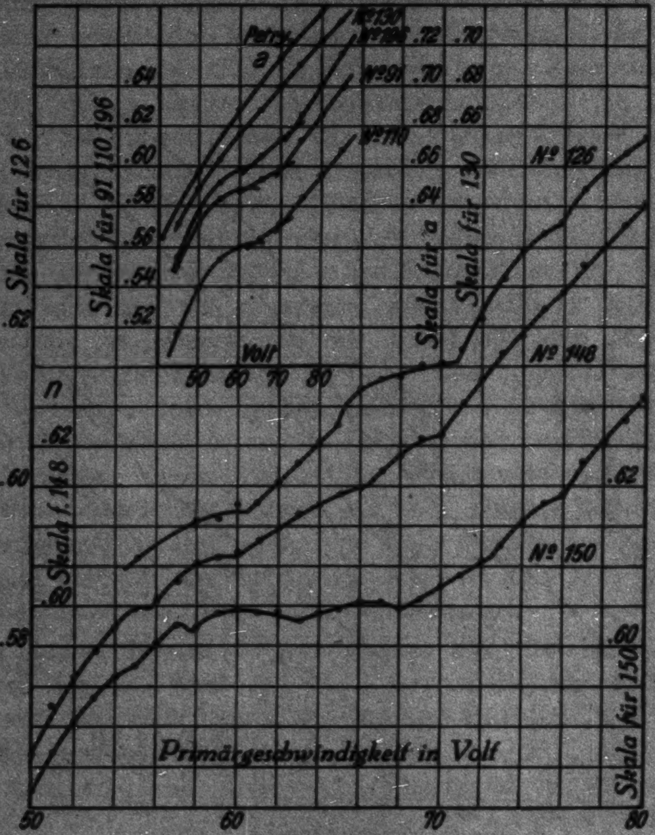


Fig. 7

64,8, 69,3 und 74,8 Volt. Hiervon sind der erste und dritte intensiver als die anderen beiden.

Kurve Nr. 130, Fig. 7, weist nichts von den beschriebenen Erscheinungen auf. In diesem Falle hatte das Rohr einige Tage lang ohne flüssige Luft gestanden, bevor die Messung ausgeführt wurde. Die Scheibe wurde nicht vor der Messung ausgeglüht. Das Wolfram hatte sich also erheblich mit Gas beladen können. Diese Kurve ist der von Petry gemessenen sehr ähnlich und hat ungefähr dieselben Ordinatenwerte. Das Verschwinden der Knicke bei stärkerer Gasbeladung erklärt augenscheinlich das negative Ergebnis seiner Messungen.

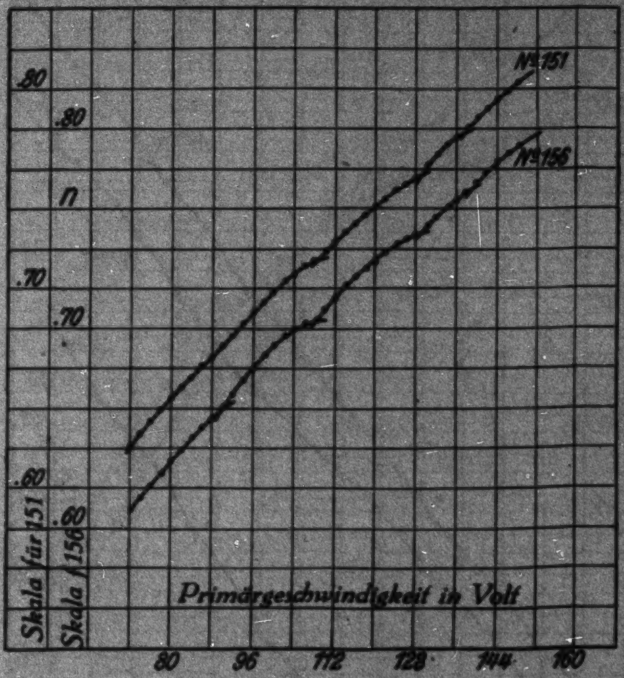


Fig. 8

Der Knick bei 92 Volt wird am heißen Wolfram nicht erhalten. In Kurve Nr. 151, Fig. 8, ist eine schwache Andeutung vorhanden, die bei höherer Temperatur vollkommen verschwindet.

Für den Knick bei 110 Volt liegen drei gute Beobachtungen vor, nämlich 110,5, 110,0 und 110,0 Volt, woraus

109,2 Volt folgt. Ein anderer Knick wird bei 129,0, 128,0 und 129,0 Volt erhalten, was 127,7 Volt gibt. Der bei 140 Volt auftretende Knick verschwindet bei höherer Temperatur.

Bei 160, 190, 210 und 275 Volt liegen Knicke, die mit steigender Temperatur schwächer werden. Für den Knick bei 235 Volt liegen folgende Werte vor: 235, 240 und 235 Volt; für den bei 260 Volt: 255, 260, 260 Volt. Das gibt im Mittel und korrigiert 236 und 257,5 Volt. Diese beiden Knicke werden durch Erhöhung der Temperatur nicht schwächer. Mit kleinerer Variation der Primärgeschwindigkeit ausgeführte Messungen liefern Kurven wie Nr. 178, Fig. 9.

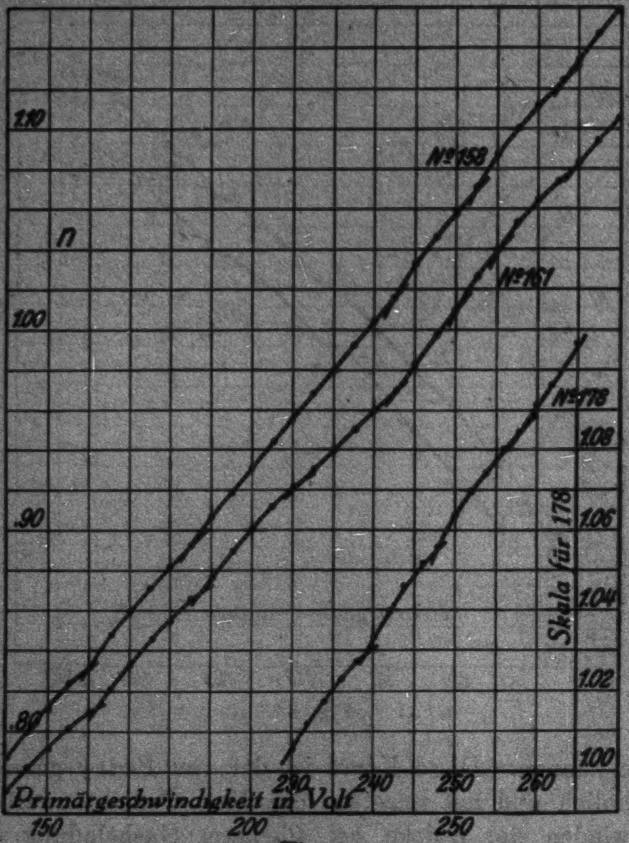


Fig. 9

Alle diese Messungen zeigen auch einen Knick bei 250 Volt. Hieraus ergeben sich im Mittel korrigierte Werte von 237,5, 249 und 257,5 Volt.

Bei 330 und 350 Volt mit kalter Scheibe gemessene Knicke verschwinden bei höherer Temperatur. Zwei weitere, die ziemlich intensiv sind, werden bei 390 und 420 Volt erhalten. Während der erste von diesen bei hoher Temperatur nicht auftritt, ist der letztere immer vorhanden. Aus drei Messungen mit heißer Scheibe ergibt sich 420, 415 und 420 Volt, im Mittel und korrigiert 417 Volt. Die in die Fig. 10 eingezeichnete Kurve Nr. 106 wurde mit Scheibe I aufgenommen. Hiernach liegt der Knick bei 415 Volt, korrigiert.

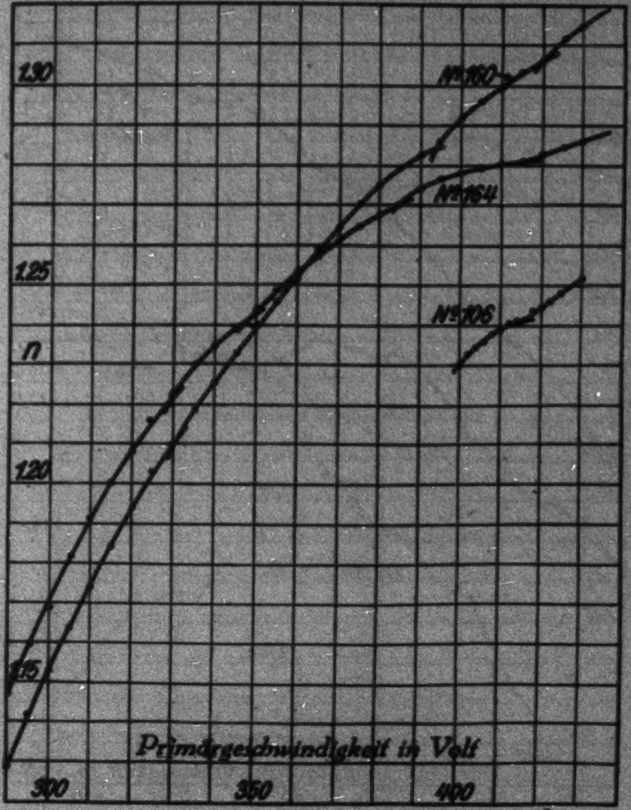


Fig. 10

Verhältnismäßig leicht werden an heißem Wolfram bei

Änderung der Primärgeschwindigkeit in Abständen von 5 Volt Knicke bei 445, 460, 495 und 525 Volt erhalten. Kurve Nr. 167, Fig. 11, ist eine von diesen Messungen. Diese Werte werden übereinstimmend auf allen (6) bei zwischen 1250° und 1410° K mit zwei verschiedenen Scheiben aufgenommenen Kurven gefunden. Die Kurve des kalten Wolframs, Nr. 168, folgt bis 475 Volt ziemlich genau der des heißen Wolframs. Oberhalb dieser Primärgeschwindigkeit wird aber der Verlauf plötzlich ein ganz anderer. Mit kleinerer Variation der Primärgeschwindigkeit ausgeführte Messungen liefern Kurven wie Nr. 184, Fig. 11. Aus fünf dieser Kurven ergibt sich als korrigierter Mittelwert 446 und 457 Volt. Ähnliche Messungen

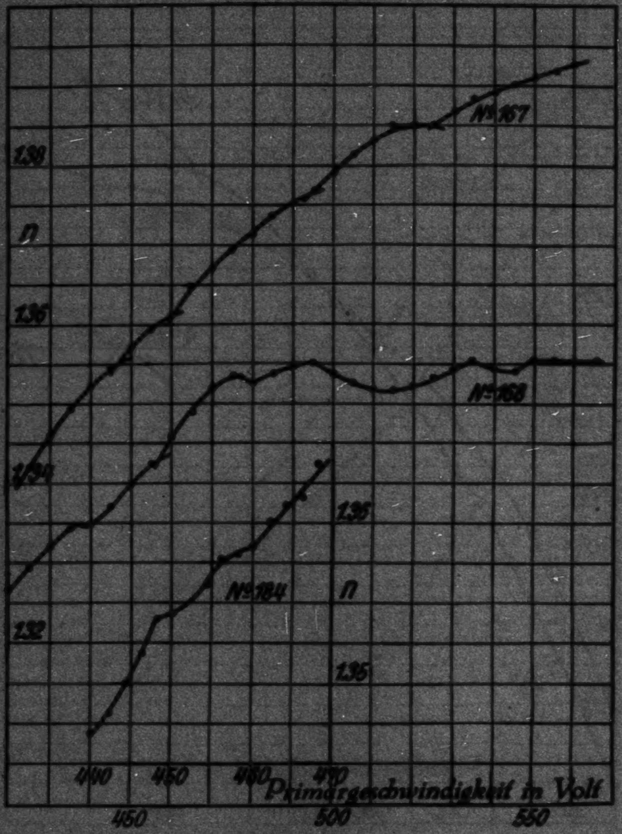


Fig. 11

wurden in der Nähe des Knickes bei 525 Volt unternommen, um festzustellen, ob auch dieser doppelt ist. Aus den Ergebnissen läßt sich aber nicht mit Sicherheit auf eine solche Natur schließen. Als korrigierter Mittelwert wird 523 Volt gefunden.

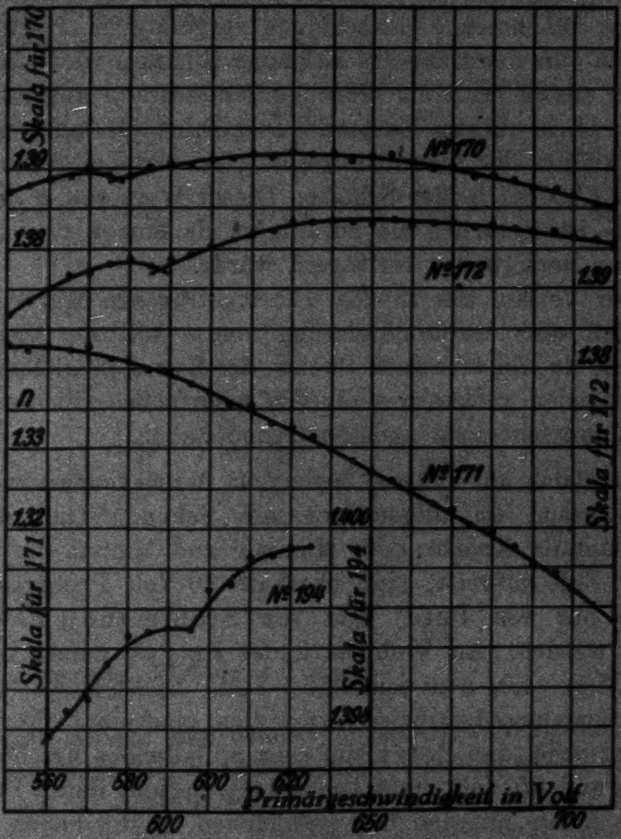


Fig. 12

Der Knick bei 495 Volt ist bei hoher Temperatur besonders ausgeprägt. Auf einigen Kurven ist er mit einer deutlichen Zunahme der Steilheit verbunden.

Auf die Existenz eines Knickes bei 590 Volt wurde aus sechs mit heißer Scheibe ausgeführten Messungen geschlossen, von denen zwei in Fig. 12 wiedergegeben sind. Im Mittel ergibt sich 590 Volt.

Das Maximum der Sekundärstrahlung wird mit steigender Temperatur ein wenig nach größeren Primärgeschwindigkeiten verlagert.

Der starke Abfall der Kurve des kalten Wolframs, Nr. 171, Fig. 12, ist zum Teil illusorisch. Das Kleinerwerden von n mit der Primärgeschwindigkeit wird durch die im Laufe der Messung zunehmende Gasbeladung vorgetäuscht. Nach einiger Zeit, die von der Höhe des Vakuums abhängt, wird n konstant, da sich anscheinend ein Gleichgewichtszustand ausbildet. Mit Scheibe II in diesem Zustande ausgeführte Messungen liefern ein Maximum der Sekundärstrahlung bei 620 Volt mit $n = 1{,}28$ anstatt 1,40 bei heißer Scheibe. Dieser Wert von n bei kalter Scheibe ist natürlich ein zufälliger; da eine weitere Gasaufnahme n noch weiter verringern würde.

Der Verlauf der in Fig. 11 eingetragenen Kurve Nr. 168 läßt sich aber durch Änderung von n mit der Zeit nicht erklären, da die einzelnen Punkte der Kurve in gleichmäßigen Zeitabständen gemessen sind. Die mehrfachen Richtungsänderungen müssen einen anderen Grund haben.

8. Vergleich mit anderen Messungen der Sekundärstrahlung

Während im allgemeinen die Sekundärstrahlungskurve eines Metalls Knicke oder Maxima und Minima im Bereich einiger Volt aufweist, sind oberhalb 20 Volt Primärgeschwindigkeit nur von Petry und von Stuhlmann¹) Knicke gefunden worden. An Wolfram findet Petry²) welche bei 20,2, 24,3, 35,5, 41,0, 84,5 und 266,5 Volt. Diese Knicke mit den hier gefundenen identifizieren zu wollen, erscheint recht unsicher. Die Tatsache, daß Petry die sehr auffallenden Erscheinungen bei 16 und 65 Volt nicht beobachtet, spricht dafür, daß seine Knicke nichts mit den hier gefundenen zu tun haben.

9. Vergleich mit Messungen der weichen X-Strahlung

Es liegen Messungen an Wolfram vor von Richardson und Chalklin³), Boyce⁴) und Bazzoni und Chu.⁵) Die von

---

1) O. Stuhlmann, Phys. Rev. 25. S. 234. 1925.

2) R. L. Petry, Phys. Rev. 28. S. 362. 1926.

3) O. W. Richardson and F. C. Chalklin, Proc. Roy. Soc. 110. S. 247. 1926.

4) J. C. Boyce, Phys. Rev. 23. S. 575. 1924.

5) C. B. Bazzoni u. C. T. Chu, Journ. Franklin Inst. 197. S. 183. 1924.

diesen Beobachtern gefundenen Knicke sind in Tab. 5 zusammengestellt. Beim Vergleich der in der Sekundärstrahlung

Tabelle 5

Vergleich mit kritischen Geschwindigkeiten der weichen X-Strahlung

Kritische Primärgeschw. (Volt)	Richardson u. Chalklin		Boyes	Bazzoni u. Chu
	nicht korr.	korrigiert	nicht korr.	nicht korrigiert
29,5	31,94	36,84		
33,0	35,4	40,3	32,8	33,6 34,6
38,7	40,0	44,9	37,2	36,6 39,2
60,3				
64,8	65,9	70,8	74	65,5
69,3				
74,3				
109,2	108,8	108,2		
127,7,	122,8	127,7		
140*, 160*	145	150		
190*	186	191		
237,5	240,3	245,2		
249,0				
257,5	258,8	263,7		
330*	381	386	369	
390*	390	395		
415	414	419	408	
446				
457				
495				
523				
590			583	

* verschwindet bei höherer Temperatur.

gefundenen Knicke mit denen der weichen X-Strahlung muß die verschiedene Rolle berücksichtigt werden, welche die Austrittsarbeit der Scheibe spielt. Wird in der weichen X-Strahlung ein Knick bei der zwischen Kathode und Scheibe angelegten Spannung V gefunden, so ist, außer anderen Korrektionen, die diesem Knick entsprechende kritische Spannung $V + \Phi$, da die Energie des Elektrons um die Austrittsarbeit Φ der Scheibe beim Eindringen in diese vergrößert wird. Im Falle der Sekundärstrahlung muß aber das Primärelektron im Innern des Metalls eine Energie besitzen, die um mindestens Φ größer ist als die kritische Spannung, um selbst, als diffundiertes Elektron, aus dem Metall austreten zu können, oder um dem Ionisationselektron, welches dann ein echtes sekundäres Elektron wäre, die zur Leistung der Austrittsarbeit nötige Energie zu verleihen. Diese Betrachtungen erklären auch das Einbiegen der Sekundärstrahlungskurve dicht unterhalb eines Knickes. Bei der Sekundärstrahlung ist also die wegen Spannungsabfall und Austrittsgeschwindigkeit an der Kathode und Kontaktpotential korrigierte, zwischen Kathode und Scheibe angelegte Spannung gleich der kritischen Spannung des Metalls. Im Falle der X-Strahlung muß dazu die Austrittsarbeit der Scheibe addiert werden. In der Zusammenstellung der Tabelle 5 stimmen aber die nicht wegen Austrittsarbeit korrigierten Werte der X-Strahlung besser mit den Knicken der Sekundärstrahlung überein als die korrigierten. Bei größeren Geschwindigkeiten könnte man die Abweichung als innerhalb der Meßgenauigkeit liegend ansehen. Die Meßgenauigkeit beträgt aber ungefähr den zehnten Teil der Austrittsarbeit bei den ersten drei Knicken, wo die nicht korrigierten Werte von Richardson und Chalklin sehr gut zu denen der Sekundärstrahlung passen. Eine Ausnahme machen die Knicke bei 110 und 128 Volt. Richardson und Chalklin haben leider nicht nach Knicken oberhalb 420 Volt gesucht.

Abgesehen von der die Austrittsarbeit betreffenden Diskrepanz ist es ganz offensichtlich, daß in der Sekundärstrahlung dieselben Knicke auftreten wie in der weichen X-Strahlung. Von allen drei Beobachtern werden in der weichen X-Strahlung die Knicke zwischen 30 und 40 Volt und der bei 65 Volt gemessen. Ein Blick auf die mit grober Variation der Primärgeschwindigkeit aufgenommenen Kurven der Fig. 7 lehrt, daß auch bei der Sekundärstrahlung der Hauptknick bei 65 Volt liegt.

Ein Vergleich der Richtungsänderungen der Sekundärstrahlungskurve mit den von Richardson und Chalklin gefundenen läßt eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dem Anwachsen der Sekundäremission und der weichen X-Strahlung mit der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen erkennen. Richardson und Chalklin beobachten Zunahme der Steilheit bei 180, 250 und 350 Volt, Abnahme bei 40, 70 und 410 Volt. Bei der Sekundärstrahlungskurve führen die Knicke im Bereich von 60 bis 70 Volt zu einer Abnahme der Steilheit, wie aus

Fig. 2 hervorgeht. Eine deutliche, wenn auch nicht erhebliche Zunahme der Steilheit wird bei 185 und 235 Volt beobachtet. Wegen der Krümmung der Sekundärstrahlungskurve bei höheren Primärgeschwindigkeiten sind etwaige Richtungsänderungen in diesem Bereich nicht leicht feststellbar. Mit Ausnahme der Richtungsänderung bei 70 Volt sind alle bei der weichen X-Strahlung beobachteten wesentlich größer. Bei höheren Primärgeschwindigkeiten wird der Vergleich hinfällig, da die Sekundärstrahlungskurve einem Maximum zustrebt, während die weiche X-Strahlung mit dem Quadrat der Energie der anregenden Elektronen wächst.[1])

10. Vergleich mit berechneten Niveauwerten des Wolframs

Es besteht kein Zweifel, daß die Knicke der weichen X-Strahlung in Zusammenhang stehen mit den Energieniveaus des von den Elektronen getroffenen Metalls. Das gleiche ist von den Knicken der Sekundärstrahlungskurve anzunehmen.

Tabelle 6

Vergleich mit berechneten Werten der N- und O-Niveaus des Wolframs

Kritische Primärgeschwindigkeiten (Volt)	ν/R	Bohr und Coster	Nishina
29,5	2,18		
33,0	2,44	$N_{43\,44} = 2{,}5$	$N_{44} = 2{,}8$
38,7	2,86	$O_{32\,33} = 2{,}9$	$N_{43} = 2{,}9$
60,3	4,46		
64,8	4,79		
69,3	5,12	$O_{11} = 5{,}2$	$O_{32\,33} = 5{,}2$
74,8	5,53		$O_{11} = 5{,}7$
109,2	8,08		
127,7	9,44		
237,5	17,56	$N_{33} = 17{,}8$	
249,0	18,40	$N_{32} = 18{,}7$	$N_{33} = 18{,}4$
257,5	19,04		$N_{32} = 18{,}8$
415	30,7	$N_{22} = 30{,}6$	
446	33,0		$N_{22} = 33{,}0$
457	33,8		
495	36,6	$N_{21} = 35{,}6$	
523	38,7		$N_{21} = 38{,}0$
590	43,6	$N_{11} = 43{,}6$	$N_{11} = 44{,}1$

---

[1]) O. W. Richardson und F. C. Chalklin, Proc. Roy. Soc. 110. S. 247. 1926. § 6.

In Tab. 6 sind in der ersten Spalte die Primärgeschwindigkeiten angegeben, bei denen Knicke an heißem Wolfram gefunden wurden. Die zweite Spalte enthält die diesen Geschwindigkeiten entsprechenden v/R-Werte. In der dritten und vierten Spalte sind die von Bohr und Coster[1]) und von Nishina[2]) für Wolfram berechneten N- und O-Niveauwerte an solchen Stellen eingetragen, wo auch ein Knick in der Sekundärstrahlung vorhanden ist. Wegen des verhältnismäßig zahlreichen Auftretens der Knicke ist eine genaue Identifikation derjenigen, welche durch die Niveaus des Wolframs hervorgerufen sind, an Hand des vorliegenden Beobachtungsmaterials nicht möglich. Jedenfalls kann durch einen Vergleich der Knicke mit berechneten Niveaus allein keine einwandfreie Zuordnung vorgenommen werden. Zwischen den Werten von Bohr und Coster und denen von Nishina läßt sich auch nicht entscheiden, da der Vergleich mit den Knicken keine dieser Berechnungen vor der anderen bevorzugt erscheinen läßt. Eine sichere Deutung wird erst dann möglich sein, wenn Beobachtungen an benachbarten Elementen vorliegen, so daß der Verlauf der v/R-Werte in Abhängigkeit von der Ordnungszahl verfolgt werden kann. Immerhin erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß einige Knicke der Sekundärstrahlungskurve mit Energieniveaus des Wolframs in Zusammenhang stehen. Ein Versuch, die übrigen Knicke zu deuten, ist in Anbetracht der Einseitigkeit des vorhandenen Beobachtungsmaterials zu unsicher.

Der Bereich unterhalb 25 Volt Primärgeschwindigkeit ist nicht in diesen Vergleich einbezogen worden, da hier auch bei heißem Metall sich ohne Zweifel die Anwesenheit adsorbierter Gase bemerkbar macht.

11. Einfluß der Gasbeladung

Die Änderung im Verlauf der Sekundärstrahlungskurve durch verschiedene Gasbeladung wurde im Bereiche von 10 bis 30 Volt Primärgeschwindigkeit systematisch verfolgt.

Die in Fig. 13 abgebildeten Kurven entsprechen einer um so größeren Gasbeladung, je höher sie liegen. Die Beladung

---

1) N. Bohr und D. Coster, Ztsch. f. Phys. 12. S. 342. 1923.

2) Y. Nishina, Phil. Mag. 49. S. 521. 1925.

erfolgt durch die infolge der Entladung im Rohr freiwerdenden Gase.

Schon aus Fig. 5 geht hervor, daß kurz nach dem Glühen sowohl die Einbuchtung bei 13 Volt als auch das Maximum bei 16 Volt intensiver sind als bei heißem Metall. Im Falle der Messung Nr. 174, Fig. 13, ist das Maximum bei 13 Volt fast ebenso intensiv wie das bei 16 Volt. An Kurve Nr. 175, die kurz nach Nr. 174 aufgenommen wurde, ist das langsame Maximum intensiver. Bei weiterer Gasbeladung ist dieses Maximum das vorherrschende. Auf Kurve Nr. 176 ist das schnelle nur noch als Ausbuchtung vorhanden. Das Minimum bleibt stets bei etwa 22 Volt bestehen.

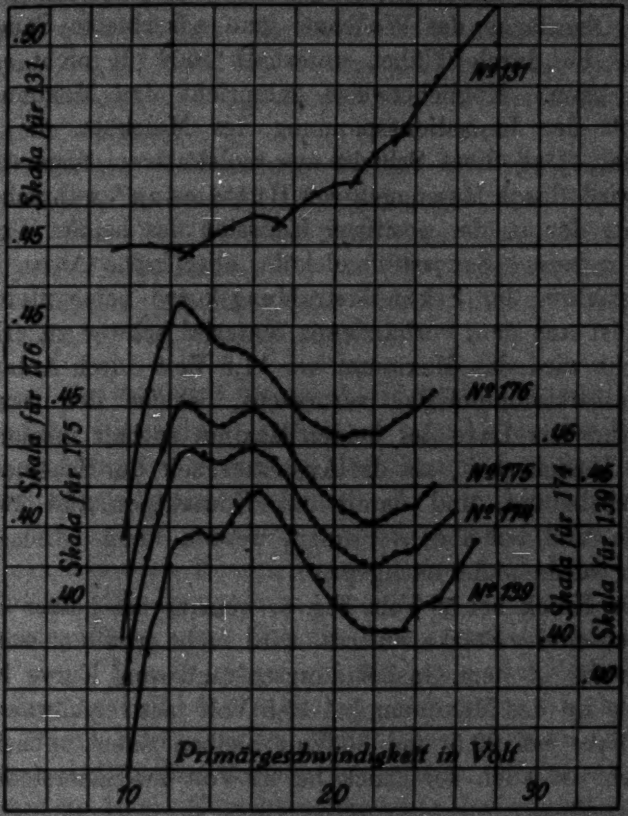


Fig. 13

Die genaue Lage des schnellen Maximums ist bei 16,5 Volt, die des langsamen bei 12,5 Volt, oder nach Anbringung der üblichen Korrektion 15,5 und 11,5 Volt.

Dieses Verhalten der Sekundärstrahlungskurve ist ohne Zweifel adsorbierten Gasen zuzuschreiben. Es liegt nahe anzunehmen, daß die beiden Maxima in Zusammenhang stehen mit kritischen Spannungen solcher Gase.

Wie durch Arbeiten Langmuirs[1]) bekannt ist, existiert an der Oberfläche des Wolframs eine adsorbierte Sauerstoffschicht, die durch Glühen unterhalb 1600° K nicht entfernt werden kann. Möglicherweise entspricht das Maximum bei 15,5 Volt der Ionisationsspannung des Moleküls, die diesen Wert hat. Daß diese Schicht aus molekularem Sauerstoff besteht, wird durch Messungen von Hüttemann[2]) wahrscheinlich gemacht, der in der positiven Emission des heißen Wolframs einfach geladene Sauerstoffmoleküle, aber keine Atome findet. Das Verhalten der Sekundärstrahlungskurve bei weiterer Beladung ist aus dem vorhandenen Material schwer zu erklären. Vielleicht wird das Maximum bei 11,5 Volt durch Anlagerung von Wasserstoffmolekülen verursacht, welche den Sauerstoff abdecken. Die Lage der beiden Maxima enthält insofern eine gewisse Unsicherheit, als die Austrittsarbeit der Scheibe durch die Gasbeladung, und damit das Kontaktpotential zwischen Kathode und Scheibe, verändert werden kann. Diese Möglichkeit wurde nicht nachgeprüft.

Der Knick bei 39 Volt, Fig. 6, welcher bei heißer Scheibe mit wechselnder Stärke auftritt, wird nicht erhalten, wenn sich die Scheibe in dem Gasbeladungszustand von Kurve Nr. 176 befindet, wo das Maximum bei 15,5 Volt fast verschwunden ist. Die Knicke bei 29,5 und 33 Volt bleiben dabei unbeeinflußt. Vielleicht ist auch der Knick bei 39 Volt der Sauerstoffschicht zuzuschreiben.

Aus Kurve Nr. 138, Fig. 5, bei der alle Elektronen unter 4 Volt Geschwindigkeit auf der Scheibe zurückgehalten werden, läßt sich schließen, daß in diesem Geschwindigkeitsbereich der Verlauf der Sekundärstrahlungskurve hauptsächlich durch die Reflexion der Primärelektronen bestimmt ist. Nach dieser

---

[1]) Vgl. z. B. I. Langmuir und K. H. Kingdon, Proc. Roy. Soc. 107. S. 61. 1925.

[2]) W. Hüttemann, Ann. d. Phys. 52. S. 816. 1917.

Auffassung ist oberhalb 16 Volt eine stark abnehmende Reflexion vorhanden.

Die Abweichung zwischen den Kurven des heißen und kalten Wolframs bei 56 und 475 Volt Primärgeschwindigkeit hängt vielleicht ebenfalls mit der Adsorption von Sauerstoff zusammen. **Mohler** und **Foote**[1]) finden das K-Niveau des Sauerstoffs bei 478 Volt. **Robinson**[2]) und **Kurth**[3]) geben 497 und 519 Volt an. Letzterer mißt auch eine kritische Spannung bei 50 Volt, die er dem L-Niveau zuschreibt. Die Werte von **Robinson** und **Kurth** sind mit Verbindungen des Sauerstoffs erhalten.

Bei starker Gasbeladung werden alle im Bereich von 10 bis 25 Volt beobachteten Erscheinungen zum Verschwinden gebracht. Kurve Nr. 131, Fig. 13, ist unter solchen Bedingungen aufgenommen. Sie kommt dem von **Petry** gemessenen Verlauf nahe. Dasselbe gilt von dem Bereich bei 65 Volt, wofür Kurve Nr. 130, Fig. 7, ein Beispiel ist.

12. Bedingungen für das Auftreten von Knicken

Sowohl mit heißem, als auch mit kaltem, wenig gasbeladenem Wolfram werden in der Sekundärstrahlung Knicke und Richtungsänderungen gefunden, die in Verbindung gebracht werden können mit seinen in den Energiebereich der Primärelektronen fallenden Energieniveaus. Augenscheinlich besteht der Einfluß der Temperatur wesentlich in der Entfernung adsorbierter Gase. Mit kaltem, wenig gasbeladenem Metall werden einige Knicke mehr erhalten. Aus dem Verhalten bei kalter Scheibe läßt sich schließen, daß einige Knicke adsorbierten Gasen zuzuschreiben sind. Diese machen sich zum Teil auch bei heißer Scheibe bemerkbar. Wolfram ist also bis hinauf zu 1500° K nicht vollkommen frei von adsorbierten Gasen. Wenn die Scheibe einen gewissen Zustand in der Gasbeladung überschritten hat, dann werden auch die sehr starken Richtungsänderungen des heißen und des kalten, wenig beladenen Metalls nicht erhalten. Damit ist erklärt, warum bisher

---

1) F. L. **Mohler** und P. D. **Foote**, Bureau of Standards Sci. Papers Nr. 425. 1922.

2) H. **Robinson**, Phil. Mag. 50. S. 241. 1925.

3) E. H. **Kurth**, Phys. Rev. 18. S. 461. 1921.

diese Einzelheiten der Sekundärstrahlungskurve der Messung entgangen sind. Die verschiedentlich im Bereich weniger Volt beobachteten Richtungsänderungen werden wahrscheinlich durch an der Oberfläche des Metalls befindliche Gase verursacht.

Das vorhandene Beobachtungsmaterial eignet sich nicht zur genauen Darstellung eines augenscheinlich vorhandenen, direkten Einflusses der Temperatur auf die Menge der Sekundärstrahlung, der nur gering ist. Hierüber sollen bald besondere Messungen angestellt werden.

13. Zusammenfassung

1. Um eine möglichst gasfreie metallische Oberfläche herzustellen, wurde eine vollständig geblasene Hochvakuumröhre gebaut, mit welcher die Sekundärstrahlung des Wolframs bei verschiedenen Temperaturen bis 1480° K bei einem Vakuum von 10^{-8} mm Hg gemessen werden kann. Die Primärgeschwindigkeit wurde im Bereich von 10 bis 700 Volt variiert. Eine Anzahl neuer Erscheinungen werden mit einer auf diese Weise in hohem Maße entgasten Wolframoberfläche beobachtet. Die Sekundärstrahlungskurve, d. h. die Kurve, welche die von einem Primärelektron erzeugte Anzahl n von Sekundärelektronen als Funktion der Primärgeschwindigkeit darstellt, hat bei Temperaturen des Wolframs zwischen 1250° und 1450° K ein Maximum bei 15,8 Volt, ein Minimum bei 20 Volt und 18 Knicke im Bereich von 25 bis 600 Volt Primärgeschwindigkeit, die alle bisher nicht beobachtet worden sind. Diese Knicke stimmen gut überein mit kritischen Anregungsspannungen, welche von Richardson und Chalklin an der weichen X-Strahlung des Wolframs gefunden wurden. Ein Vergleich mit berechneten Werten der N- und O-Niveaus des Wolframs legt nahe, daß einige Knicke der Sekundärstrahlungskurve mit diesen Niveaus in Zusammenhang stehen. Die maximale Anzahl von Sekundärelektronen wird bei einer Primärgeschwindigkeit von 630 Volt erzeugt.

2. Mit kaltem Wolfram werden außer den bei hoher Temperatur gefundenen Knicken einige mehr beobachtet, solange die Oberfläche nur wenig Gas angenommen hat. Im allgemeinen sind die Knicke bei kaltem, gut entgastem Wolfram intensiver.

3. Bei starker Gasbeladung verschwinden alle mit einer reinen Oberfläche gefundenen Knicke.

4. Mit heißem Wolfram ist n auf $^1/_{10}$ Proz. genau reproduzierbar, wenn die Betriebsbedingungen des Rohres nicht geändert werden und das Wolfram vor der Messung genügend lange geglüht wird. Für zwei verschiedene Scheiben fällt n verschieden aus und hat maximale Werte von 1,29 und 1,40.

5. Durch Adsorption von Gasen bei kalter Scheibe wächst n bei kleinen Primärgeschwindigkeiten und nimmt ab bei hohen Geschwindigkeiten. Sowohl bei kalter als auch bei heißer Scheibe ändert sich n mit der Zeit, solange Gasaufnahme bzw. Gasabgabe stattfindet. Die Aufnahme bzw. die Abgabe von Gasen durch Wolfram im Hochvakuum kann also durch den zeitlichen Verlauf von n verfolgt werden.

6. Der Verlauf der Sekundärstrahlungskurve im Bereich von 10 bis 25 Volt ist hauptsächlich durch adsorbierte Gase bedingt. Mit kaltem, gut entgastem Wolfram wird ein Maximum bei 15,5 Volt gefunden, welches auch bei der höchsten erzeugten Temperatur von 1450° K vorhanden ist. Dieses Maximum hängt vielleicht mit der Ionisationsspannung des Sauerstoffmoleküls zusammen.

7. Verschiedene Beobachtungen weisen darauf hin, daß bei der höchsten herstellbaren Temperatur von fast 1500° K die Oberfläche des Wolframs auch nach längerem Glühen nicht als vollkommen gasfrei angesehen werden kann.

Cleveland, Ohio, Research Laboratory, Incandescent Lamp Department of the General Electric Company, den 25. August 1927.

(Eingegangen 2. Oktober 1927)

6. *Über die Auflockerung der Kristallgitter;*
von G. v. Hevesy und G. Rienäcker

Die aus Ionen aufgebauten Kristalle sind bei tiefen Temperaturen Isolatoren. Erwärmt man den Kristall, so tritt eine reversible thermische Auflockerung der Kristallgitter ein.[1]) Das starke Ausschwingen der Ionen ermöglicht nunmehr einen Platzwechsel und das Auftreten einer meßbaren Leitfähigkeit. Die Größe der thermischen Auflockerung ist in hohem Maße durch die chemische Natur der Gitterbausteine bestimmt; je vollkommener die den Kristall aufbauenden Ionen sind, desto geringer ist die reversible thermische Gitterauflockerung, desto größer ist der als Maß der Auflockerung dienende Leitfähigkeitssprung am Schmelzpunkte. Auf die Frage, welche nähere Vorstellungen man sich über diesen Auflockerungsvorgang gebildet hat, kommen wir später zurück.

Eine konsequente Weiterführung der obigen Überlegungen ließ erwarten[2]), daß alle Störungen des idealen Kristallgitters in derselben Richtung wirken werden, wie die erwähnte reversible thermische Auflockerung, und es zeigte sich auch, daß z. B. eine erstarrte Natriumnitratschmelze wesentlich besser leitet als ein Natriumnitrat-„Einkristall“.[3]) Die an der Oberfläche der kleinen Kriställchen liegenden Ionen befinden sich in einem beweglicheren, dem amorphen näherstehenden Zustand, als die Ionen des idealen Kristalls. Hier handelt es sich um eine irreversible Auflockerung des Kristallgitters. Die vielfach gemachten Beobachtungen, daß minimale Zusätze eines fremden Salzes die Leitfähigkeit eines festen Elektrolyten sehr stark zu erhöhen vermögen, beruhen gleichfalls auf einer derartigen irreversiblen Gitterauflockerung.[1]) So wird durch die Gegenwart von 0,1 Proz. KCl die Leitfähigkeit des Bleichlorids auf das 47fache erhöht.[2]) Es handelt sich um eine irreversible Auflockerung des Bleichlorids durch den Kaliumchloridzusatz, und die Wirkung des letzteren auf die Leitfähigkeit des Bleichlorids ist lediglich eine mittelbare, wie das durch Überführungsversuche einwandfrei nachgewiesen werden konnte.[1]) Von den obigen ganz unabhängige Überlegungen führten gleichfalls zum Schlusse, daß Unvollkommenheiten im Aufbau der Kristalle zu einer Erhöhung der elektrolytischen Leitfähigkeit führen müssen. **Smekal**[3]) sucht die Beobachtung, daß die experimentell gefundene Festigkeit von Kristallen wesentlich kleiner ist als die berechnete, auf Unregelmäßigkeiten im Kristall zurückzuführen und macht diese Unregelmäßigkeiten (Gitterporen u. dgl.) für das Auftreten einer Reihe von Erscheinungen verantwortlich, unter anderem auch für die Leitfähigkeit fester Elektrolyte. Wie auch aus dem oben genannten, sowie aus verschiedenen von **Smekal** hervorgehobenen Erscheinungen hervorgeht, wird durch Unregelmäßigkeiten in der Ausbildung der Kristalle die Leitfähigkeit häufig wesentlich beeinflußt, und die beobachtete Leitfähigkeit ist in der Tat im wesentlichen eine Oberflächenleitung. Anknüpfend an Betrachtungen über die Durchschlagfeldstärke des Kochsalzkristalls hat ferner **Rogowski**[4]), sowie auch **Smekal**[5]) wichtige Argumente dafür erbracht, daß der wesentlichste Anteil der Leitfähigkeit des Kochsalzkristalls durch das Vorhandensein irreversibler Gitterstörungen bedingt ist. Mit Recht hebt ferner **Smekal**[6]) hervor, daß alle unsere Kristalle unvollkommene Gebilde, Realkristalle sind, die eine außerordentlich große Zahl von Gitterstörungen aufweisen. Wir glauben jedoch nicht, daß die Aussage, daß elektrolytische Stromleitung in Kristallen stets nur längs der inneren Oberflächen submikroskopischer Poren und anderer irreversibler Gitterstörungszonen stattfindet, statthaft ist, glauben nicht, daß die stets vorhandenen Gitterstörungen in allen Fällen bei der elektrolytischen Stromleitung eine wesentliche Rolle spielen, und versuchen, dies am Beispiel des Jodsilbers darzutun.

---

[1]) G. v. Hevesy, Ztschr. f. phys. Chem. **101**, S. 344. 1922.

[2]) G. v. Hevesy, Ztschr. f. Phys. **10**. S. 84. 1922.

[3]) G. v. Hevesy, a. a. O; G. Tammann u. Vészi, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **150**. S. 355. 1926. Über den gleichen Effekt beim Kochsalz vgl. D. v. Seelen, Ztschr. f. Phys. **29**. S. 81. 1914.

---

[1]) **C. Tubandt** und **H. Reinhold**, Zeitschr. f. Elektrochem. 29. S. 313. 1923.

[2]) **R. Ketzer**, Ztschr. f. Elektrochem. 26. S. 7. 1920; vgl. auch **M. Le Blanc**, Ztahr. f. Elektrochem. 18. S. 549, 1912; **M. Le Blanc** u. **M. Kröger**, Ztschr. f. Elektrochem. 30. S. 253. 1924.

[3]) **A. Smekal**, Phys. Ztschr. 26. S. 107. 1925; Verh. d. D. Phys. Ges. 6. 50. 1925; Ztschr. f. techn. Phys. 7. S. 355. 1926.

[4]) **W. Rogowski**, Archiv f. Elektrotechnik 18. S. 123. 1927.

[5]) **A. Smekal**, Ztschr. f. techn. Phys. 8. S. 203. 1927.

[6]) **A. Smekal**, a. a. O. Bei der Untersuchung des mit Natrium gefärbten Kochsalzes konnte **A. Siedentopf**, Phys. Ztschr. 6. S. 855. 1905 ultramikroskopisch nachweisen, daß auch die schönsten Kochsalzkristalle ein ultramikroskopisches Gefüge zeigen. **J. G. Moseley** und

Die Leitfähigkeit des Jodsilbers

Die bei höherer Temperatur beständige Modifikation des Jodsilbers, das α-AgJ ist ein vorzüglicher elektrolytischer Leiter, seine spezifische Leitfähigkeit beträgt am Umwandlungspunkte[1] (145°) 1,31 Ohm^{-1}, sie steigt mit zunehmender Temperatur bis zu 2,64 Ohm^{-1} an und sinkt beim Schmelzpunkt auf 2,36 Ohm^{-1}.[2] Eine so hohe elektrolytische Leitfähigkeit verlangt eine weitgehende Inanspruchnahme der Silberionen, von denen wir aus den Untersuchungen **Tubandts** wissen, daß sie allein die Stromleitung besorgen, und es ist schwer denkbar, daß eine Oberflächenleitung, an der ja ein bedeutender Teil der Ionen grundsätzlich nicht teilnehmen kann, eine so hohe Leitfähigkeit hervorzubringen vermag. Doch mangelt diesem Argument, wie auch ähnlichen Überlegungen eine entscheidende Beweiskraft. Ein strenger Nachweis dessen, daß sich die Silberionen der Hauptsache nach im thermisch aufgelockerten Gitter des Silberjodids und nicht etwa an der „inneren" Oberfläche submikroskopischer Poren bewegen, läßt

---

Ch. Darwin haben die Feststellung, daß das Reflexionsvermögen der Kristalle für Röntgenstrahlen ein größeres ist, als sie die Theorie idealer Kristalle voraussetzt, darauf zurückgeführt, daß auch die Einkristalle eine Mosaikstruktur haben und daß Kristallfehler das Reflexionsvermögen der Kristalle erhöhen. Vgl. auch **R. W. James** u. **I. T. Randall**, Phil. Mag. 1. S. 1202. 1926 und **H. Mark** u. **W. Ehrenberg**, Naturw. 13. S. 1024. 1925.

[1] Über die Frage der Leitfähigkeit und polymorphen Umwandlung des Jodsilbers vgl. **G. v. Hevesy**, Ztschr. phys. Chem. 127. S. 401. 1927.

[2] **C. Tubandt** und **E. Lorenz**, Zeitschr. f. phys. Chem. 87. S. 513. 1914.

sich jedoch durch Diffusionsversuche erbringen. Beteiligen sich alle Silberionen, wie es unsere Anschauung verlangt, an der Leitung im Jodsilber, so muß der hohen Leitfähigkeit des Jodsilbers entsprechend ein rascher Platzwechsel, ein rasches Durchmischen, d. h. eine große Selbstdiffusionsgeschwindigkeit der Silberionen stattfinden. Man müßte zwei feste Silberjodidproben, die aus verschiedenen Silberisotopen aufgebaut sind, durch Diffusion derart vermischen können, daß ein homogenes Gemisch der zwei Isotopen entsteht, und die Geschwindigkeit, mit welcher diese Homogenisierung erfolgt, sollte sich aus der elektrolytischen Leitfähigkeit auf Grund bekannter Überlegungen[1]) berechnen lassen. Die Ausführung dieses Versuches, der eine zumindest partielle Trennung der Isotopen vorangehen müßte[2]), stößt auf große Schwierigkeiten. Man kann jedoch statt der Diffusion isotoper Silberjodide die des α-CuJ im isomorphen α-AgJ verfolgen. Bewegen sich die Silber- bzw. Kupferionen im thermisch aufgelockerten Silberjodid- bzw. Kupferjodidgitter, so muß sich eine vollständige Homogenisierung des festen α-AgJ und festen α-CuJ durch Diffusion ebenso erreichen lassen, wie die von zwei in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten. Dies ist, wie unten gezeigt wird, tatsächlich der Fall.

Anschließend an die Frage der Homogenisierung des festen α-AgJ und α-CuJ durch Diffusion ergibt sich auch die nach der Geschwindigkeit, mit welcher sie vor sich geht, und wie weit die festgestellte Diffusionsgeschwindigkeit mit der aus der Leitfähigkeit berechneten übereinstimmt. Um die letztere Frage zu beantworten, wurden auch kurz dauernde Diffusionsversuche ausgeführt, da Versuchsdaten, die bei einer langen Versuchsdauer gewonnen werden, wobei ja ein weitgehender Konzentrationsausgleich stattgefunden hat, sich zur

---

[1]) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie S. 430 ff.

[2]) Diese Schwierigkeiten fallen bei den Bleisalzen fort. Daß uns eine solche Homogenisierung von Bleisalzen durch Diffusion nicht gelungen ist, rührt zum Teil davon her, daß die elektrolytische Leitfähigkeit der untersuchten Bleisalze eine schlechte ist und sogar für diese Leitfähigkeit beim $PbFl_2$, $PbCl_2$ und $PbBr_2$ nach Tubandt im wesentlichen die Anionen verantwortlich sind. Dementsprechend sind hier ganz außerordentlich langsame Homogenisierungsgeschwindigkeiten zu erwarten. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse beim Bleijodid.

Berechnung des Diffusionskoeffizienten nicht gut eignen. Um die Berechnung ausführen zu können, ist ferner die Kenntnis der Leitfähigkeit des Silberjodids und Kupferjodids erforderlich, die aus den Versuchen von Tubandt[1]) und seinen Mitarbeitern genau bekannt ist.

Das Ergebnis unser Diffusionsversuche ist eine praktisch vollständige Homogenisierung des festen Silberjodids und Kupferjodids bereits nach einer halbtägigen Versuchsdauer und eine Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der aus der Leitfähigkeit berechneten Diffusionsgeschwindigkeit. Wir können aus diesen Ergebnissen folgern, daß der Materietransport im Silberjodid im wesentlichen im thermisch reversibel aufgelockerten Gitter erfolgt, und falls wir in der Lage wären, einen an Gitterporen freien α-AgJ Kristall zu erzeugen, dessen Leitfähigkeit nicht wesentlich verschieden wäre von der des praktisch vorliegenden Kristallitaggregats.

Das Silberjodid und Kupferjodid, ebenso wie etwa die Sulfide dieser Metalle[2]), stellen extreme Fälle dar, es liegen hier wenig heteropolare Verbindungen vor, solche, die aus stark deformierbaren Anionen und stark polarisierenden Kationen bestehen, und die deshalb einer thermischen Auflockerung außerordentlich zugänglich sind. Gerade das Gegenteil gilt von Verbindungen wie vom $NaNO_3$, vom NaCl usw. Je kleiner aber die thermische Auflockerung ist, in desto höherem Maße wird sich Oberflächenleitfähigkeit geltend machen können. Das zeigt sich u. a. im großen Unterschied zwischen der Leitfähigkeit eines „Einkristalls“ einerseits und einer erstarrten Schmelze oder einer gepreßten Pastille von Natriumnitrat und ähnlichen Verbindungen andrerseits. Hier wird die Leitfähigkeit in hohem Grade durch die Unvollkommenheit der Kristalle bestimmt sein, und wenn wir in der Lage wären, einen idealen Natriumnitratkristall herzustellen, so wäre dessen Leitfähigkeit vermutlich noch wesentlich geringer als die unserer Natriumnitrat-„Einkristalle“.

---

[1]) C. Tubandt u. F. Lorenz, Ztschr. phys. Chem. 87. S. 543. 1914; C. Tubandt, E. Rindtorff u. W. Jost, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 165. S. 212. 1927. Messungen, die wir über die Leitfähigkeit des AgJ und CuJ ausgeführt haben, bestätigten durchweg die Ergebnisse von Tubandt und seinen Mitarbeitern, insbesondere möchten wir hervorheben, daß wir ebenso wie die Genannten zum Ergebnis gelangt sind, daß das durch Jodzusatz bewirkte Leitvermögen des CuJ metallischer Natur ist.

[2]) Über die Diffusion des Cu_2S im Ag_2S vgl. C. Tuband u. H. Reinhold, Ztschr. f. Elektrochem. 31. S. 84. 1925; H. Braune, Ztschr. f. Elektrochem. 31. S. 576. 1925.

Die stark aufgelockerten Kristalle, wie das α-AgJ, sind dadurch charakterisiert, daß sie aus zwei verschiedenen Ionenarten aufgebaut sind, aus den kleinen Ionen des edlen Silbers und den großen Ionen des schwach elektroaffinen Jods, oder richtiger (vgl. weiter unten) aus dem stark polarisierenden Silberion und dem leicht polarisierbaren Jodion. Nur in solchen Systemen können die thermischen Elongationen zu raschem Platzwechsel führen. In den aus einer Atomart aufgebauten Metallgittern werden dagegen die thermischen Schwingungen nur äußerst selten zu einem Platzwechsel führen können, die thermische Auflockerung solcher Systeme wird deshalb eine äußerst geringe sein. (Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den anomalen Metallen, wie dem Bi usw.) Diese Atome dagegen, die an der Grenze von Gitterstörungen liegen, also gewissermaßen halbamorph sind, werden dagegen noch verhältnismäßig leicht an einem Platzwechsel teilnehmen können. Die übrigens auch noch in der Nähe des Schmelzpunktes sehr langsame Selbstdiffusion in Metallen wird somit im wesentlichen eine Oberflächendiffusion sein, ein Platzwechsel zwischen dem Kristallverband auf die Dauer nicht innig angehörenden Atomen.

Von den Metallgittern war demnach zu erwarten, daß sie besonders wenig thermisch störbar, äußerst wenig aufgelockert sind, und dieses veranlaßte einen von uns und A. Obrutschewa[1]), die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit sowohl in einem Bleieinkristall, wie in einem kristallinen Aggregat zu untersuchen. Wie außerordentlich klein die thermische Auflockerung des Bleis ist, geht daraus hervor, daß man sogar in der nächsten Nähe (2° unterhalb) des Schmelzpunktes keinen Platzwechsel der Bleiatome feststellen konnte, obzwar eine sehr empfindliche radioaktive Methode zur Anwendung kam, die noch eine Diffusionsgeschwindigkeit von 10^{-8} cm^2 Tag^{-1} nachzuweisen erlaubte. Im kristallinen Aggregat war jedoch eine leicht nachweisbare Selbstdiffusion vorhanden.

---

[1]) G. v. Hevesy u. A. Obrutschewa, Nature **115**. S. 674. 1925.

Bei Metallegierungen treffen wir Fälle, wo ein verhältnismäßig rascher Platzwechsel wahrgenommen wird. Zu diesen gehören die von Roberts-Austen untersuchten Fälle der Diffusion von Silber und Gold in Blei, die bei 100° noch eine merkliche ist. Es liegt bei der Selbstdiffusion in Silberblei, Silbergold usw. wahrscheinlich eine „unipolare“ Diffusion vor, im selben Sinne wie die Leitfähigkeit etwa des Silberjodids eine unipolare ist; das Ag bzw. Au unterliegen allein einem Platzwechsel. Jedenfalls liegt eine solche beim α-Ag_2Te vor, wo die Leitfähigkeit übrigens im wesentlichen auf einer reversiblen thermischen Auflockerung beruht.

Experimentelles

Reines Jodsilber wurde durch Fällung von Silbernitrat mit der berechneten Menge Kaliumjodid dargestellt, der Niederschlag wurde mehrere Tage lang auf der Schüttelmaschine mit öfters erneuertem Ammoniak behandelt, abfiltriert, mit verdünnter Salpetersäure und großen Mengen Wasser gewaschen und getrocknet. Kupferjodid wurde durch Fällung von Kupfer-2-sulfat mit Kaliumjodid bei Gegenwart von schwefliger Säure dargestellt. Der Niederschlag wurde auf der Zentrifuge gewaschen und getrocknet. Alle Operationen wurden im Dunkeln bzw. bei gelbem Licht ausgeführt.

Aus den so erhaltenen Jodiden wurden Pastillen gepreßt und aus vier Pastillen, entsprechend den vier Diffusionsschichten, die nach dem Ablaufe des Versuches einzeln analysiert werden sollten, das System zusammengestellt. Infolge der geringen Festigkeit der Jodidpastillen haben wir uns auf Schichthöhen von nur 0,4—0,6 cm beschränkt. Der Durchmesser der Pastillen betrug 0,57 später 0,60 cm. Die Pastillen preßten wir mit einem Bleigewicht aufeinander und leiteten während des Versuches in den elektrischen Ofen sorgfältig gereinigte Kohlensäure ein.

Die Analyse wurde folgendermaßen ausgeführt: Nach dem Zerteilen wurden die einzelnen Schichten pulverisiert, eingewogen (meist 0,4 g), in 40 ccm 10 proz. KCN-Lösung gelöst und elektrolytisch der Silbergehalt bestimmt. Der CuJ-Gehalt ergab sich dann durch Subtraktion, bei Pastillen, die anfänglich aus CuJ bestanden, wurde dann auch noch in folgender Weise eine Kupferbestimmung durchgeführt: die silberfreie Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit Natriumnitrit versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert, dann wurde bis zur völligen Entfernung des Jods und der nitrosen Gase gekocht und schließlich aus der heißen Lösung das Kupfer in bekannter Weise herauselektrolysiert.

Die Diffusionskonstante berechneten wir aus der bekannten Stefanschen Formel, wonach

$$D = \frac{\left[\frac{h}{2}\right]^2}{Z \cdot X},$$

wo h = Schichthöhe, Z = Zeit und X eine Funktion der Verteilung der diffundierten Substanz ist, die auf Grund der Stefanschen Tabellen aus unseren analytischen Daten ermittelt werden kann.

a) Homogenisierungsversuche

Die Schichten 1—3 bestanden hier zu Beginn aus AgJ, Schicht 4 aus CuJ.

1. h = 0,3 cm, Z = 12 Stunden, t = 480°.

Verteilung des CuJ nach dem Versuch:

I. Schicht	23,6 Mol.-%
II. „	25,6 „
III. „	24,8 „
IV. „	26,2 „

2. h = 0,5 cm, Z = 20 Stunden, t = 480°.

Verteilung des CuJ nach dem Versuch:

I. Schicht	23,6 Mol.-%
II. „	24,4 „
III. „	25,2 „
IV. „	26,7 „

Wir sehen demnach, daß bereits nach dem Ablauf eines halben Tages bei 480° eine nahezu vollständige Homogenisierung des festen α-CuJ und des festen α-AgJ stattfindet.

b) Diffusionsversuche

1. Schicht 1—3 besteht zu Beginn aus AgJ, Schicht 4 aus 90 Proz. CuJ + 10 Proz. AgJ.

$h = 0{,}4$ cm, $Z = 3$ Stden., $t = 480^\circ$ $D = 3{,}55$ cm^2 Tag^{-1}

2. Schicht 1—3 besteht in diesem und in den folgenden Versuchen aus AgJ, Schicht 4 aus CuJ.

$h = 0{,}4$ cm, $Z = 2$ Stden., $t = 480^\circ$ $D = 3{,}33$ cm^2 Tag^{-1}

3. $h = 0{,}4$ cm, $Z = 2$ Stden., $t = 480^\circ$ $D = 3{,}19$ cm^2 Tag^{-1}

4. $h = 0{,}5$ cm, $Z = 3$ Stden., $t = 480^\circ$ $D = 3{,}22$ cm^2 Tag^{-1}

Die Diffusionskonstante des Cuproions in Silberjodid, d. h. die Platzwechselkonstante der Cuproionen mit Silberionen (die Jodionen sind ja nach Tubandt praktisch festgelegt) beträgt demnach bei 480° 3,19—3,55. Die Differenz in den erhaltenen Werten beruht teilweise auf Versuchsfehlern, teilweise darauf, daß durch Hineindiffundieren des CuJ ins AgJ und umgekehrt das Medium und damit die Diffusionsgeschwindigkeit eine Änderung erleidet. Doch ist die erwähnte Beeinflussung der Diffusionsgeschwindigkeit infolge der großen Ähnlichkeit des CuJ und AgJ keine wesentliche.

Berechnung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit aus der elektrolytischen Leitfähigkeit

Die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des Silberions im α-Jodsilber bzw. des Kupferions im α-Jodkupfer läßt sich aus der Leitfähigkeit dieser Verbindungen nach der Nernstschen Formel

$$D_t = 0{,}0224\, u\,[1 + \alpha(t - t_{18^\circ})]$$

berechnen, wo u die Beweglichkeit der Silber- bzw. Kupferionen bedeutet. Die letztere ergibt sich aus der spez. Leitfähigkeit und der Dichte des Jodsilbers[1]) bzw. Jodkupfers[2]), da ja in diesen Verbindungen die Kationen den Stromtransport allein besorgen, zu 99 bzw. 42, woraus sich für D_{480° der Wert 5,6 bzw. 2,4 cm^2 Tag^{-1} berechnet. Wir sehen demnach, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Kupferions in Jodsilber nahe gleich der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit der Silberionen ist. Eine bessere Übereinstimmung wäre durch den Vergleich

---

1) C. Tubandt u. F. Lorenz, a. a. O.

2) C. Tubandt, W. Rindtorff u. W. Jost, a. a. O.

unserer Diffusionsergebnisse mit der Leitfähigkeit von Kupferjodid–Silberjodid-Mischkristallen zu erwarten,[1]) wo noch zu berücksichtigen wäre, daß die Zusammensetzung des Mischkristalls sich im Laufe des Diffusionsvorgangs fortwährend ändert. Doch geht bereits aus den gewonnenen Zahlen eindeutig hervor, daß die von uns gemessene Diffusionsgeschwindigkeit mit der aus der Leitfähigkeit berechneten Selbstdiffusionsgeschwindigkeit recht gut übereinstimmt, und was für unsere Betrachtung von größerer Bedeutung ist, daß eine weitgehende Homogenisierung eines AgJ—CuJ-Gemisches — und so auch eine Selbsthomogenisierung des reinen AgJ oder des reinen CuJ — ungefähr nach einer Zeit erfolgt, wie sie die Größe der elektrolytischen Leitfähigkeit erwarten läßt. Unsere Berechnung setzt aber voraus, daß am Stromtransport jedes einzelne Silberion gleichberechtigt teilnimmt, schließt also eine nennenswerte Bevorzugung von Ionen aus, die irreversibel an schlechten Stellen des Kristalls liegen und die naturgemäß nur einen Bruchteil der gesamten Ionenzahl ausmachen können. Der Vergleich der Homogenisierungszeit durch Diffusion mit der aus der Leitfähigkeit berechneten dürfte auch dazu herangezogen werden, um bei wenig aufgelockerten Kristallen zu entscheiden, wie weit eine reversible thermische, und wie weit eine irreversible Auflockerung vorliegt.

Es sei noch erwähnt, daß sich für die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des Ag^+ und Cu^+ in seinem geschmolzenen Jodid $D = 2{,}8$ und 2,3 berechnet, also nahe derselbe Wert wie in der festen Verbindung. Die Homogenisierung der zwei α-Jodide in fester Phase erfolgt demnach ähnlich rasch wie im geschmolzenen Zustande.

---

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur*: In einer soeben erschienenen Abhandlung zeigen C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost (Ztschr. phys. Chem. 129. S. 69. 1927), daß man aus der Fremddiffusion die Selbstdiffusionskonstante streng berechnen kann, wenn die Teilleitfähigkeiten der an der Diffusion teilnehmenden Verbindungen sowie die Überführungszahlen im Mischkristall bekannt sind. Für unseren Fall von etwa 25 Mol.-% CuJ soll z. B. die gefundene Diffusionskonstante mit etwa 1,5 multipliziert werden, um die Selbstdiffusionskonstante des Ag^+ in AgJ zu erhalten. Bringt man diese Korrektur an, so erhält man eine sehr gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert.

Tubandt, Reinhold und Jost fanden bei 410° für die Diffusionskonstante des CuJ in AgJ 2,7.

Gitterauflockerung und Platzwechselreaktion

Ebenso wie die reversible thermische Auflockerung des Jodsilbers die große Selbstdiffusionsgeschwindigkeit der Silberionen in dieser Verbindung ermöglicht, so läßt sich zeigen, daß die große Reaktionsgeschwindigkeit im System $2\,CuJ + Ag_2S = 2\,AgJ + Cu_2S$ von diesem Faktor beherrscht wird und daß die Reaktionsgeschwindigkeit zumindest in erster Annäherung aus der elektrolytischen Leitfähigkeit der Komponenten berechnet werden kann. Wir haben deshalb sowohl langdauernde Versuche ausgeführt, um das erwähnte Gleichgewicht zu erreichen, als auch kurze Versuche, um Aufklärung über die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten. Da nach **Tubandt** im AgJ und Ag_2S nur das Silberion und in den entsprechenden Verbindungen des Kupfers nur das Kupferion beweglich ist, so war von vornherein zu erwarten, daß hier ein Platzwechsel der Kationen, ähnlich wie zwischen CuJ und AgJ erfolgen wird.[1]

a) Lage des Gleichgewichts

1. Schicht 1 bestand zu Beginn aus CuJ, Schicht 2 aus der äquivalenten Menge Ag_2S.
$h = 1{,}4$ cm, $Z = 4$ Tage, $t = 445^\circ$.

Nach dem Versuch:

I. Schicht	7,8 Mol.-%	CuJ
	92,2 „	AgJ
II. „	8,2 Mol.-%	Ag_2S
	91,8 „	Cu_2S

2. Schicht 1 bestand hier zu Beginn aus AgJ, Schicht 2 aus der äquivalenten Menge Cu_2S.
$h = 1{,}2$ cm, $Z = 4$ Tage, $t = 445^\circ$.

Nach dem Versuch:

I. Schicht	5,2 Mol.-%	CuJ
	94,8 „	AgJ
II. „	6,6 „	Ag_2S
	93,4 „	Cu_2S

Wie aus Versuch 2 hervorgeht, ist in Versuch 1, wo die ursprüngliche Zusammensetzung vom Gleichgewicht sehr weit entfernt war, das Gleichgewicht noch nicht völlig erreicht.

---

[1] Soeben ist durch **C. Tubandt** und **W. Jost**, Ztschr. f. anorg. Ch. 166. S. 27. 1927, nachgewiesen worden, daß dieser Vorgang stattfindet.

Das Gleichgewicht kann von beiden Seiten aus erreicht werden und liegt stark auf der Seite des AgJ bzw. Cu_2S.

b) **Reaktionsgeschwindigkeit (Diffusionsgeschwindigkeit)**

Diese Reaktion kann nach den oben gemachten Ausführungen formal als eine Diffusion aufgefaßt und die Diffusionsgeschwindigkeit berechnet werden. Zur Orientierung über ihre Größe wurden kurzdauernde Versuche angestellt:

Schicht 1—3 bestand bei diesen Versuchen aus CuJ, Schicht 4 aus Ag_2S.

1. $h = 0{,}53$ cm, $Z = 2$ Stunden, $t = 445^\circ$, $D = 2{,}1$ $\text{cm}^2\,\text{Tag}^{-1}$.
2. $h = 0{,}43$ cm, $Z = 2$ Stunden, $t = 445^\circ$, $D = 2{,}4$ $\text{cm}^2\,\text{Tag}^{-1}$.

Der Diffusionskoeffizient von CuJ in AgJ beträgt 2,9,[1]) derjenige von Cu_2S in Ag_2S 1,1.[2])

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also in großen Zügen, unter Zugrundelegung der **Tubandt**schen Ausführungen (vgl. Anmerkung 1 auf S. 683) aber auch genauer, aus der Leitfähigkeit der Reaktionsteilnehmer zu berechnen.

Auch bei den Platzwechselreaktionen wird man häufig zweckmäßig zwischen der Wirkung der reversiblen thermischen Auflockerung und der Wirkung der irreversiblen unterscheiden, obzwar der Verlauf solcher Reaktionen an sich oft eine weitgehende mechanische Zerstörung der Kristallgitter mit sich bringt.

Der Auflockerungsmechanismus

Wir erwähnten bereits, daß die Größe der reversiblen thermischen Auflockerung durch den Bau der das Gitter aufbauenden Atome bestimmt wird. Je vollkommener die Ionen gebaut sind, desto widerstandsfähiger ist das Gitter gegen thermische Einwirkungen. Im Falle einer ideal heteropolaren Verbindung wäre die thermische Auflockerung eine verschwindend geringe. Nähere Vorstellungen über den Auflockerungsmechanismus sind verschiedentlich entwickelt worden. **C. G. Schmidt**[3]) konnte feststellen, daß bei der Emission von Ionen aus erwärmten Salzen meistens die eine Ionenart ganz

---

1) Vgl. Anmerkung 1 auf S. 683.

2) **H. Braune**, a. a. O.

3) **C. G. Schmidt**, Ann. d. Phys. 75. S. 337. 1924; 80. S. 588. 1926.

wesentlich bevorzugt wird, und daß es dieselbe Ionenart ist, die auch bei der elektrolytischen Leitung im betreffenden Salz den Stromtransport allein besorgt. Die von Tubandt entdeckte unipolare Leitfähigkeit beruht nämlich darauf, daß in den meisten Fällen die eine Ionenart schwächer gebunden ist als die andere, und es ist eben die schwächer gebundene Ionenart, die sich sowohl bei der Ionenemission, wie bei der elektrolytischen Leitung bemerkbar macht. Nach C. G. Schmidt entstehen bei der Erwärmung einer Verbindung, wie z. B. von Chlorsilber, je höher wir mit der Temperatur gehen, in desto ausgeprägterem Maße komplexe $[AgCl_2]^-$ und Ag^+-Ionen, von denen sich die letzteren leicht, die ersteren dagegen nicht fortbewegen können, wogegen im Falle des Bleichlorids die Komplexbildung zu $[Pb_2Cl]^+$ (und ähnlichen) und Cl-Ionen führt. Im letzteren Falle sind also die Anionen die leicht beweglichen und bewirken, daß das Bleichlorid ein Anionenleiter ist. Die Kenntnis der Richtung der Komplexbildung setzt uns demnach nach C. G. Schmidt in stand, voraus zu sagen, ob die Substanzen Kationen- oder Anionenleiter sind.

Eine etwas verschiedene Auffassung entwickelte Fajans[1]) sowie Reiss.[2]) Sie weisen auf den Parallelismus zwischen Auflockerungsgrad und Deformierbarkeit der Ionen hin, wie er etwa in der Tab. 1 zutage tritt. Die erste Kolonne dieser Tabelle enthält den Auflockerungsgrad, also das Leitfähigkeitsverhältnis am Schmelzpunkte, die zweite die nach Fajans mit der Größe der Deformation parallel laufende Löslichkeit, die dritte die Temperatur, bei welcher die Emission der positiven Ionen (es handelt sich in allen angeführten Fällen um Kationenleiter) beginnt. Es werden von den genannten Forschern keine Komplexionen von bestimmter stöchiometrischer Abgrenzung angenommen, sondern sie setzen an deren Stelle die momentan ungestörten Gitterstücke, die an ihren Grenzen überwiegend die leicht deformierbaren Ionen — gewissermaßen adsorbiert — festhalten, während zwischen den Gitterstücken Ionen der anderen Art beweglich sind. In Kristallen der Silberhalogenide wird das stark polarisierbare

---

[1]) Vgl. Grimms Beitrag zum Handbuch der Physik, Bd. 24.

[2]) A. Reiss, Ztschr. f. Physik 44. S. 353, 1927.

Anion sich an momentan ungestörte Gitterstücke anlagern und das bewegliche Kation zurückbleiben, im Bleichlorid erfolgt das Gegenteil, hier lagert sich das Bleiion an und das Chlorion bleibt in beweglicher Form zurück.

Das Ladungsverhältnis und die Größe der relativen Deformierbarkeit der das Gitter aufbauenden Ionen entscheidet nach der geschilderten Auffassung, ob die Kationen oder die Anionen die Stromleitung übernehmen. Liegt Kationenleitung vor, so gilt die früher von einem von uns gefundene Beziehung, wonach die Entladungsarbeit der die Gitter aufbauenden Ionen ein Maß der Auflockerung bildet; je leichter die Ionen entladen werden, desto größer ist die thermische Auflockerung. Aus einer zunehmenden Leitfähigkeit in der Richtung Fluorid → Jodid läßt sich demnach folgern, daß die Substanz kationisch leitet.

Tabelle 1

	Leitfähigkeit oberhalb des F. P.[1] / Leitfähigkeit unterhalb des F. P.	Löslichkeit in Mol[2])	Beginn der Emission von positiven Ionen[3])
KNO_3 . . .	20 000	l. löslich	—
$LiNO_3$ . . .	10 000	„	—
KCl . . .	9 000	„	500°
NaCl . . .	3 000	„	500°
TlCl . . .	160	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	410°
TlBl . . .	130	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	400°
TlJ . . .	100	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	390°
AgCl . . .	30	$0{,}9 \cdot 10^{-5}$	370°
AgBr . . .	5	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	360°
AgJ . . .	0,9	$1 \cdot 10^{-8}$	360°

Nicht auf einer Unvollkommenheit der Ausbildung ihrer Kristalle, sondern auf der Unvollkommenheit der sie aufbauenden Ionen beruht demnach die hohe Leitfähigkeit des α-AgJ und ähnlicher Verbindungen.

Zusammenfassung

Festes α-Silberjodid und festes α-Kupferjodid lassen sich durch Diffusion vollständig vermengen. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Vermengung erfolgt, und welche die Ver-

---

1) G. v. Hevesy, a. a. O.

2) K. Fajans, a. a. O.

3) G. C. Schmidt, a. a. O.

mengungsgeschwindigkeit der Silberjodid- und Kupferjodidschmelze erreicht, stimmt mit der aus der elektrolytischen Leitfähigkeit berechneten überein. Es wird dies als ein entscheidender Beweis dessen angesehen, daß die elektrolytische Leitung in gut leitenden Verbindungen nicht durch eine Oberflächenleitung erfolgt, sondern auf einer reversiblen thermischen Auflockerung des Kristallgitters beruht.

Je kleiner die reversible thermische Auflockerung des Kristallgitters ist, in desto höherem Maße kommt die Oberflächenleitung, die irreversible Auflockerung, zur Geltung und dürfte im Falle einer ideal heteropolaren, „isolierenden“ Verbindung für die Leitung praktisch allein verantwortlich sein.

Freiburg i. B., Inst. f. physikal. Chemie der Universität.

(Eingegangen 12. September 1927)

---

7. *Berichtigung zu meiner Arbeit: „Die Feinstruktur der Balmerlinien“;*

von G. Hansen

(Ann. d. Phys. 78. S. 558. 1925)

Auf Seite 566 dieser Arbeit ist von einer Hilgerschen Lummer-Gehrcke-Platte geringerer Qualität die Rede (verglichen mit Platten der Firma C. Zeiss, Jena) und auf S. 568 heißt es: „Die Hilgerplatte wurde, als die schlechteste, zu den Wasserstoffmessungen nicht benutzt.“ — Es hat sich mittlerweile herausgestellt, daß die betreffende Platte im Jahre 1911 dem Institut ausdrücklich nur zu Demonstrationszwecken zur Verfügung gestellt wurde. Die Platte ist jetzt von Hilger dankenswerterweise nachgearbeitet worden und steht den Platten anderer Herkunft keineswegs nach.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, Sept. 1927.

(Eingegangen 17. Oktober 1927)

8. *Über die kleinsten Elektrizitätsträger in Gasen;*
von Leonard B. Loeb

Einige Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit des Hrn. Dr. Schilling

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Kalifornien U. S. A.)

In einem vor kurzem in diesen Annalen[1]) erschienenen Artikel des Hrn. Dr. Heinrich Schilling werden nicht nur meine Arbeiten über die Gasionen völlig unsachlich dargestellt und beleuchtet, sondern es wird zugleich auch meine wissenschaftliche Aufrichtigkeit angezweifelt. An sich sind solche Angriffe keiner Antwort wert, da sie aber in einer der besten deutschen Fachzeitschriften erhoben werden und den deutschen Lesern meine Arbeiten vielfach nicht bekannt sein dürften, bin ich als Amerikaner zu einer Richtigstellung gezwungen. Anschließend möchte ich kurz meine Ansicht darstellen, welcher Art die Ladungsträger bei den Beweglichkeitsmessungen sind.

1. Der Absolutwert der Beweglichkeit der negativen Ionen in Luft

Hr. Dr. Schilling schreibt in dem oben zitierten Artikel, daß ich in einer Veröffentlichung (1) als Absolutwert der negativen Ionenbeweglichkeit in Luft die Zahl 2,18 cm/sec per Volt/cm angäbe, in einer folgenden Arbeit (2) aber ohne Erklärung einen niedrigeren Wert (1,8) annähme und in keiner der späteren Publikationen zu dem hohen Absolutwert zurückkäme. Zwischen den beiden Aufsätzen hätte ich eine Theorie der Ionenbeweglichkeit publiziert (3, 4), in der theoretisch niedrigere Werte gefordert würden, also — zieht Hr. Schilling sehr deutlich zwischen den Zeilen den Schluß — die experimentellen Resultate zugunsten der Theorie herabgedrückt.

---

[1]) Ann. d. Phys. 83. S. 23. 1927.

Hätte Hr. Schilling vorurteilsloser meine Arbeiten gelesen, er würde vielleicht nicht in dieser Weise geurteilt haben. a) Ziehe ich überhaupt nicht die Beweglichkeit der negativen, sondern die der positiven Ionen zum Vergleich mit der Theorie heran. b) Gebe ich in meinen beiden theoretischen Artikeln (3, 4) neben dem gewöhnlich angenommenen Beweglichkeitswert der positiven Ionen 1,38 als höheren und mit meinen absoluten Beweglichkeitsmessungen für die negativen Ionen harmonierenden Wert 1,6 an, also dürfte nicht gerade von einem Herabdrücken meiner Werte die Rede sein. c) Liegt das Schwergewicht beim Vergleich zwischen Theorie und Experiment nicht auf Erzielung einer quantitativen Übereinstimmung, sondern einer Übereinstimmung nach Größenordnung und Reihenfolge. Mehr ist überhaupt von keiner Theorie zu verlangen, solange wir gezwungen sind, theoretisch mit einer mittleren Dielektrizitätskonstante zu rechnen, während experimentell die tatsächliche Dielektrizitätskonstante im Bereich des Ionenfeldes gemessen wird (5). Diese Verschiedenheit der Voraussetzungen ist imstande, die Diskrepanz zwischen den theoretisch geforderten und den experimentell gemessenen Werten zu decken (21).

Den von mir gefundenen hohen Absolutwert der negativen Ionenbeweglichkeit habe ich *niemals aufgegeben*. Hingegen zeigte ich in einer nahezu gleichzeitig erschienenen Untersuchung (6), daß man bei der Franckschen Modifikation der Rutherfordschen Wechselstrommethode durch den Einfluß des Hilfsfeldes innerhalb ziemlich weiter Grenzen jeden beliebigen Beweglichkeitswert erhalten kann. Da es in meiner folgenden, von Hrn. Schilling angegriffenen Arbeit (2) der Beweglichkeitsmessungen in NH_3-Luftgemischen auf einen Vergleich der Resultate mit bekannten Werten, also nur auf relative Werte ankam, habe ich dieses Hilfsfeld hier und in der folgenden Arbeit der Beweglichkeitsmessung in Ätherdampf (7) so justiert, daß für die Luftionen die alten Standardwerte erhalten wurden. Das ist aus den Tabellen zu ersehen, leider aber nicht noch einmal ausdrücklich erwähnt worden. Hingegen gebe ich sowohl in meinen beiden letzten Arbeiten (8, 9) die Absolutwerte der Ionenbeweglichkeiten in beiden Skalen, der gewöhnlich benutzten und der nach meiner Meinung absoluten, die auf den von mir gemessenen Wert des negativen Ions 2,18 bezogen ist, als auch in meinem Januar 1925 für die Critical Tables fertiggestellten Bericht den Umrechnungsfaktor 1,21 zwischen absoluter und normaler Skala. Dieser Bericht konnte Hrn. Schilling nicht bekannt sein, weil die Drucklegung der Critical Tables sehr langsam erfolgt, so daß dieser Band noch nicht im Handel ist; ich erwähne die Tatsache nur als ergänzende Illustration, um dem Leser ein Urteil zu gestatten.

Schilling findet eine Beweglichkeit des negativen Ions von 2,45 und des positiven von 2,0. Seine Methoden der Gasreinigung sind in Hinsicht auf das Ausheizen der Apparatur, der Vermeidung von Hahnfett und Metalloberflächen weitergehend als die der bisherigen Untersuchungen. Ob aber seine höheren Beweglichkeitswerte eine Folge der etwa dadurch erzielten höheren Gasreinheit sind, scheint mindestens zweifelhaft. Für wahrscheinlicher möchte ich es halten, daß das von Schilling benutzte hohe Hilfsfeld von 20—100 Volt entsprechend meinen früheren Überlegungen (1, 6) durch eine Korrektion zu berücksichtigen ist, die vielleicht die Werte den von mir gemessenen absoluten Größen noch stärker annähern dürfte. Die Richtigkeit meiner Werte ist durch eine Untersuchung von Tyndall und Grindley (10) unterstützt, die nach einer unabhängigen Methode kürzlich für das negative Ion 2,15 fanden.

2. Der heutige Stand der Gasionentheorie

Die Klumpentheorie, von Hrn. Prof. Lenard (11) im Jahre 1900 aufgestellt, und von Hrn. Schilling mit agressiver Einseitigkeit verfochten, ist bisher niemals in weiterem Umfang als irgendeine der anderen Ionentheorien angenommen gewesen, zeitweilig in ernstere Schwierigkeiten geraten und wenn jetzt ihre Aussichten wieder günstiger stehen, so ist das ein erfreuliches Resultat fortgeschrittener Kenntnisse, nicht das Verdienst eines starren Festhaltens.

In den Jahren 1914—1916 habe ich selbst versucht, die Klumpentheorie zu bestätigen durch Messung der Ionenbeweglichkeit (12) in hohen elektrischen Feldern. In jener Zeit machte man noch bei höheren Drucken das negative Ion für die Stoßionisation verantwortlich, folglich dachte ich mir, daß bei diesen Stoßprozessen die Klumpen zerstört und daher die

Beweglichkeit stark erhöht sein würde. Die Ionenbeweglichkeit wurde jedoch nahezu konstant gefunden und damit, schien mir, ein so schwerer Einwand gegen die Theorie des Klumpenions beigebracht, daß ich 1917 die Frage nach der Natur des Ions neu diskutierte (13). Ich zeigte, daß die Annahme einfacher Ionen anscheinend ebensogut die Tatsachen deutete; die Hauptschwierigkeit war hier nur die qualitative Beobachtung, daß Spuren von Fremdgasen die Beweglichkeit der Ionen in Luft merklich herabsetzten. Es lagen aber — trotzdem Hr. Schilling sich darauf stützen möchte — *keinerlei quantitative Messungen* (14) *vor, die tatsächlich ein Herabsinken der Beweglichkeit unter den nach dem Mischungsgesetz zu erwartenden Anteil nachwiesen.*

Nach dem Kriege kam ich auf dieses Arbeitsgebiet zurück und fand, daß — wie Wellisch (15) schon für niedrige Drucke nachgewiesen hatte — Elektronen die Stoßionisation auch bei Atmosphärendruck bewirken und durch Anlagerung an Gasmoleküle negative Ionen bilden (16). Die Anlagerungstheorie von J. J. Thomson (17) konnte ich *qualitativ* bestätigen (16) Bailey (18) hat dann weitergehend noch einen bisher unbeachteten Fehler in der Theorie nachgewiesen; die Arbeit wird im hiesigen Institut fortgeführt. Nun schien aber ein neuer starker Einwand gegen die Klumpentheorie, daß sich Elektronen in manchen Gasen (Luft, N_2, H_2, C_2H_5Cl, O_2, CO_2, CO, NH_3 usw.) nur schwer an Moleküle anheften können (19, 20), also Klusterbildung in dem schwächeren Ionenfeld erst recht nicht wahrscheinlich schien. Jetzt wissen wir, daß diese Parallele dank der Quantenbeziehungen beim Elektronenstoßprozeß nicht besteht, aber ein anderes Bedenken scheint auch jetzt noch nicht entkräftet: Die potentielle Energie eines Klusterions von doppeltem Durchmesser eines Gasmoleküls ist nur etwa drei- bis viermal so groß als die mittlere kinetische Energie der Wärmebewegung (13). Relativ häufig müssen also bei Zusammenstößen die angelagerten Moleküle abgestoßen werden, umgekehrt geht die Anlagerung auch nur bei einem gewissen Prozentsatz der Stöße vonstatten (21). Also muß das Klusterion wohl sicher nicht einen streng definierten, sondern einen statistischen Aufbau zeigen.

Nach meiner Übersiedelung nach Kalifornien suchte ich der Natur des Klumpenions durch Beweglichkeitsmessungen in Gasgemischen weiter nachzugehen. Meine erste Arbeit in

NH_3-Luftgemischen (2) ließ mich ein Mischungsgesetz finden, das zwar nicht mit dem gewöhnlichen übereinstimmt, aber auch nicht charakteristisch für Anlagerungsvorgänge schien. In Erklärung dieser Tatsache gelangte ich zu der von Hrn. Schilling so heftig angefeindeten Theorie (3, 4), über die später noch etwas zu reden sein wird. Hier nur die Bemerkung, daß mir damals unbekannt war, daß diese Theorie sich als Spezialfall aus der komplizierteren Langevinschen Theorie ableiten ließ; als ich es bemerkte, habe ich sofort die Priorität Langevins schriftlich (4) anerkannt.

In dieser ersten Arbeit hatte ich durch chemische Einwirkung des NH_3 auf die Elektroden die merkwürdige Erscheinung nicht beobachtet, daß durch die Mischung die Beweglichkeit des positiven Ions vergrößert wurde. Weitere quantitative Messungen von mir in Gemischen: HCl–Luft (22), Äther–H_2 (21), NH_3–H_2 (8) und C_2H_2–H_2 (9) sowie von Hrn. Meyer in Cl_2–Luft (23) und Cl_2–H_2 (24) hatten folgende Resultate: In HCl sind tatsächliche Abweichungen von dem Mischungsgesetz vorhanden, das Blanc (25) für CO_2, Luft und H_2-Mischungen gefunden hat. Die Beweglichkeit beider Ionen wird hier durch kleine Zusätze von HCl stärker herabgesetzt als das Mischungsgesetz angibt; dies läßt sich vielleicht als Folge der hohen Dielektrizitätskonstante des HCl verstehen, durch die unbedingt eine Anreicherung des HCl-Dampfes in der Umgebung der Ionen erfolgen muß. Die Versuche in Äther–H_2-Gemischen lieferten einen unzweifelhaften Beweis für die Existenz eines Klumpenions. Das negative Ion befolgte das Mischungsgesetz, das positive hingegen wurde in seiner Beweglichkeit stärker verringert. Also kommt das Anreicherungsphänomen in diesem Falle kaum ins Spiel. Bei den Versuchen mit NH_3–H_2 zeigte das positive Ion seine Beweglichkeit *für ganz kleine Zusätze von* NH_3 *erhöht*, dann befolgte es gemeinsam mit dem negativen Ion ein Mischungsgesetz, das von dem normalen in einer Richtung abweicht, wie sie bei der hohen Dielektrizitätskonstante des NH_3 zu erwarten ist. Die anfängliche Erhöhung ließe sich durch Bildung eines NH_3^+-Klusterions erklären, dessen Durchmesser kleiner ist als der des gewöhnlichen positiven Ions in H_2. Die Messungen Dr. Meyers an Chlorgemischen zeigen eine selektive Anlagerung des Cl_2 an das negative Ion, während das positive das gewöhnliche Mischungsgesetz befolgt; dieses Resultat kann auch kaum Folge einer Anreicherung der Cl_2-Moleküle im Ionenfelde als Folge ihrer hohen Dielektrizitätskonstante sein.

Damit ist die Existenz eines Klusterions für gewisse Fälle sichergestellt; daß es sich bei der Anlagerung andererseits nur meist um wenige Moleküle handeln wird, ist nach den oben gegebenen energetischen Überlegungen klar und wird weiter durch die Messungen von Erikson (27, 28) bestätigt. Erikson findet — seine Resultate sind neuerdings von Tyndall und Grindley (26) bestätigt worden, und nicht einfach beiseite zu lassen, obwohl Hr. Schilling sie durch den Hinweis auf unsaubere Gasbedingungen abtun möchte —, daß das frischerzeugte positive Ion dieselbe Beweglichkeit aufweist wie das negative Ion, dann sprunghaft mit der Zeit auf den normalen Beweglichkeitswert heruntergeht. Seine Deutung ist danach, daß das positive Ion mit der Zeit ein kleines Klusterion bildet, während das negative als einfaches Molekül existieren soll. Dieser zweite Punkt scheint uns noch nicht gesichert, die Versuche werden zur Zeit hier unter besseren Bedingungen wiederholt.

Es dürfte nun ohne weiteres klar sein, warum ich meine oben erwähnte „Theorie (3, 4) des Kleinions“ aufgab (5, 29). Trotzdem scheint sie mir, entgegen der Ansicht von Hrn. Schilling, ein interessanter Versuch gewesen zu sein, die Beobachtungen einmal rein unter dem Gesichtspunkt elektrischer Anziehungskräfte zu interpretieren. Sie zeigt, daß sich ohne Berücksichtigung bzw. willkürliche Annahme eines Ionenradius die beobachteten Beweglichkeiten nach Reihenfolge und Größenordnung ergeben, daß man also aus Beweglichkeitsmessungen in reinen Gasen nicht allzuviel über die physikalische Natur des Ions erfahren kann. Die aus der Theorie gefolgerte Unabhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur ist durch Beobachtungen von Yen (30) und mir in hohen elektrischen Feldern (12), sowie von Erikson (31, 32) gefunden worden. Die letzte Arbeit Eriksons (32) schien Hrn. Schilling unbekannt gewesen zu sein. Dabei habe ich auf die Messungen von Erikson gegenüber abweichenden Resultaten Kovariks (33) und Phillips' (34), das meiste Gewicht gelegt, weil seine Vorsichtsmaßregeln, trockene Luft und trockene Gefäße zu gebrauchen, den andern überlegen schienen. Die neuen Resultate von Hrn. Schilling scheinen dagegen die Sutherlandsche (36) Formel zu unterstützen; um sie voll beweiskräftig zu machen, müssen sie jedoch noch über einen größeren Temperaturbereich ausgedehnt werden, z. B. nach der Temperatur der flüssigen Luft hin.

Zusammenfassend möchte ich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen einem Gasion und neutralen Molekülen können entweder den Ionenradius scheinbar vergrößern durch Herankrümmung der Bahnen der Moleküle und damit Hand in Hand gehender Verkürzung der freien Weglänge oder durch echtes Einfangen der Moleküle unter Bildung eines Klusterions. Beide Fälle, theoretisch behandelt, liefern Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Ionenbeweglichkeiten in Größenordnung und Reihenfolge, also geben hier Beweglichkeitsmessungen in reinen Gasen keine Entscheidung.

2. Falls sich ein Klumpenion bildet, kann es wegen der geringen Energiedifferenz zwischen seiner potentiellen Energie und der kinetischen Energie der Wärmebewegung nur einen mehr oder weniger statistischen Durchmesser haben.

3. Theoretisch kann man nicht einfach mit der normal gemessenen Dielektrizitätskonstante an die Behandlung der Beweglichkeiten herangehen, da die Polarisation im inhomogenen Ionenfelde nicht der im homogenen makroskopischen Felde entspricht. Das zeigt sich am deutlichsten in der verschiedenen Beweglichkeit der positiven und negativen Ionen, bei denen der Molekülbau ins Spiel kommt (37). In Gasen wie HCl, H_2O, H_2S, C_2H_5OH usw. drückt z. B. die Anwesenheit eines Protons nahe der Moleküloberfläche die negativen Beweglichkeiten unter die der positiven Ionen herab.

4. Die Resultate Eriksons wie auch die quantitativen Messungen des Verfassers zeigen deutlich eine selektive Anlagerung an positive bzw. negative Ionen, die als Klumpenbildung zu deuten ist. Über die Größe ist zur Zeit nur ziemlich sicher zu sagen, daß die Klusterionen relativ klein sein werden (kleiner als 6 Moleküle), auch ist die Möglichkeit

ins Auge zu fassen, daß unter Umständen Einzelionen vorkommen, und man nur mit einer Verdichtung oder Anreicherung der Moleküle in der Umgebung des Ions zu tun hat.

Berkeley (Kalifornien), Physikalisches Institut der Universität Kalifornien, 12. September 1927.

Literaturverzeichnis

1) L. B. Loeb, Journ. Franlin Institut 196. S. 587. 1923.
2) L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad. Sci. 10. S. 351. 1924.
3) L. B. Loeb, Phil. Mag 48. S. 446. 1924.
4) L. B. Loeb, Phil. Mag. 49. S. 517. 1925.
5) L. B. Loeb, Journ. Franklin Institut 201. S. 285 und 298. 1926.
6) L. B. Loeb, Journ. Franklin Institut 196. S. 771. 1923.
7) L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad. Sci. 11. S. 428. 1925.
8) L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad Sci. 12. S. 677. 1926.
9) L. B. Loeb u. L. Du Sault, Proc. Nat Acad. Sci. 13. S. 510. 1927.
10) J. Tyndall u. E. N. Grindley, Proc. Roy. Soc. London A 110. S. 341. 1926.
11) P. Lenard, Ann. d. Phys. 3. S. 313. 1900.
12) L. B. Loeb, Phys. Rev. 8. S. 633. 1916.
13) L. B. Loeb, Journ. Franklin Institut 184. S. 775. 1917.
14) E. M. Wellisch, Proc. Roy. Soc. A 82. S. 500. 1909.
15) E. M. Wellisch, Phil Mag. 34. S. 33. 1917.
16) L. B. Loeb, Phys. Rev. 17. S. 89. 1921.
17) J. J. Thomson, Phil. Mag. 30. S. 321. 1915.
18) V. A. Bailey, Phil. Mag. 50. S. 825. 1925.
19) H. B. Mahlin, Phys. Rev. 19. S. 173. 1922.
20) L. B. Loeb, Phil. Mag. 43. S. 230. 1922.
21) L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad. Sci. 12. S. 620. 1926.
22) L. B. Loeb, Proc. Nat. Acad. Sci. 12. S. 35 u. 42. 1916.
23) H. Meyer, Phys. Ztschr. 27. S. 513. 1926.
24) H. Meyer, noch nicht erschienen, aber mir persönlich mitgeteilt.
25) A. Blanc, Journ. de Phys. 7. S. 825. 1908.
26) J. Tyndall u. E. N. Grindley, Proc. Roy. Soc. London A 110. S. 358. 1926.
27) H. A. Erikson, Phys. Rev. 20. S. 117. 1922; 24. S. 502. 1924; 24. S. 622. 1924; 26. S. 465. 1925; 26. S. 629. 1925.
28) H. A. Erikson, Phys. Rev. 28. S. 372. 1926.
29) L. B. Loeb, Kinetic Theory of Gases, Mc Graw-Hill Book Co. New York, 1927. Kap. 11. S. 469.
30) K. L. Yen, Phys. Rev. 11. S. 337. 1918.
31) H. A. Erikson, Phys. Rev. 3. S. 151. 1914.
32) H. A. Erikson, Phys. Rev. 6. S. 349. 1915.
33) A. F. Kovarik, Phys. Rev. 30. S. 443. 1910.
34) P. Phillips, Proc. Roy. Soc. London A 78. S. 167. 1906.
35) L. B. Loeb, Ann. d. Phys. 83. S. 23. 1927.
36) W. Sutherland, Phil. Mag. 18. S. 341. 1909.
37) L. B. Loeb, Journ. Franklin Institut 201. S. 285. 1926.

(Eingegangen 6. Oktober 1927)

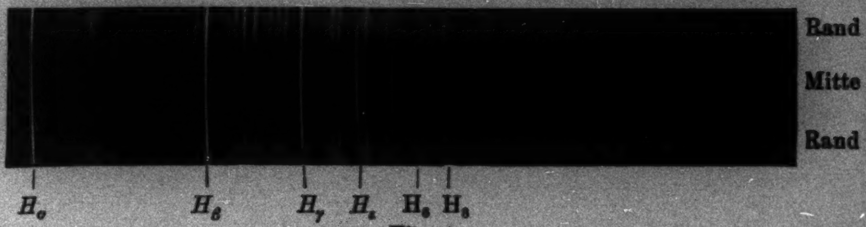

Rand
Mitte
Rand
H_α
H_β
H_γ
H_δ
H_ε
H_ζ

Fig. 1

Rand
Mitte
Rand
H_β
H_γ
Si
H_γ
Si

Fig. 2

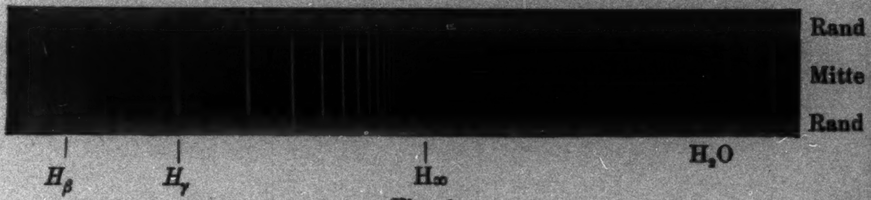

Rand
Mitte
Rand
H_β
H_γ
H_∞
H_2O

Fig. 3

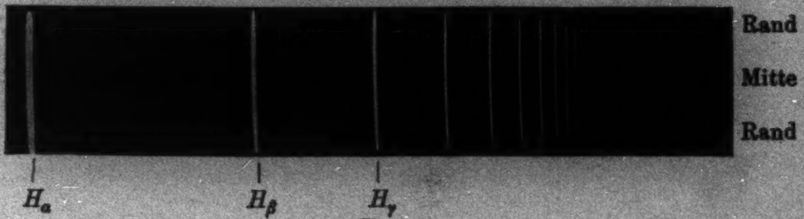

Rand
Mitte
Rand
H_α
H_β
H_γ

Fig. 4

G. Herzberg

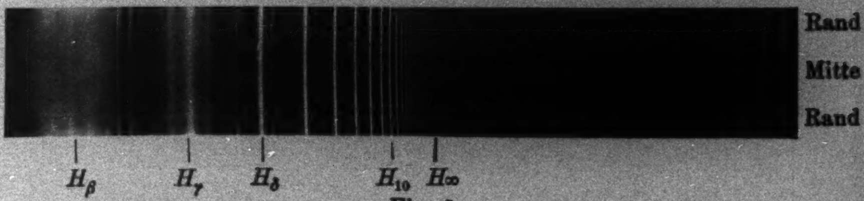

Rand
Mitte
Rand
H_β
H_γ
H_δ
H_{10}
H_∞

Fig. 5

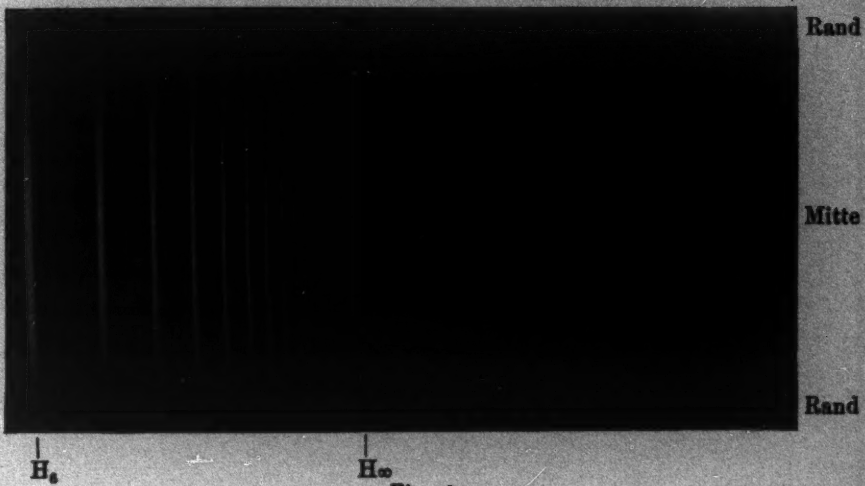

Rand
Mitte
Rand
H_δ
H_∞

Fig. 6

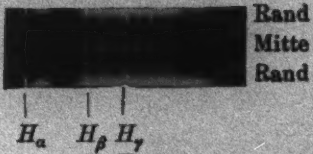

Rand
Mitte
Rand
H_α
H_β
H_γ

Fig. 8

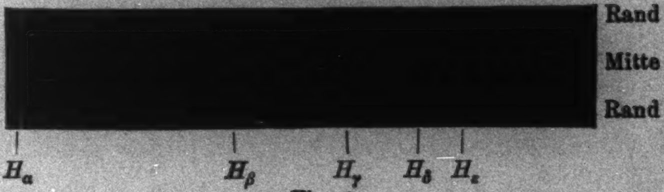

Rand
Mitte
Rand
H_α
H_β
H_γ
H_δ
H_ε

Fig. 9

G. Herzberg

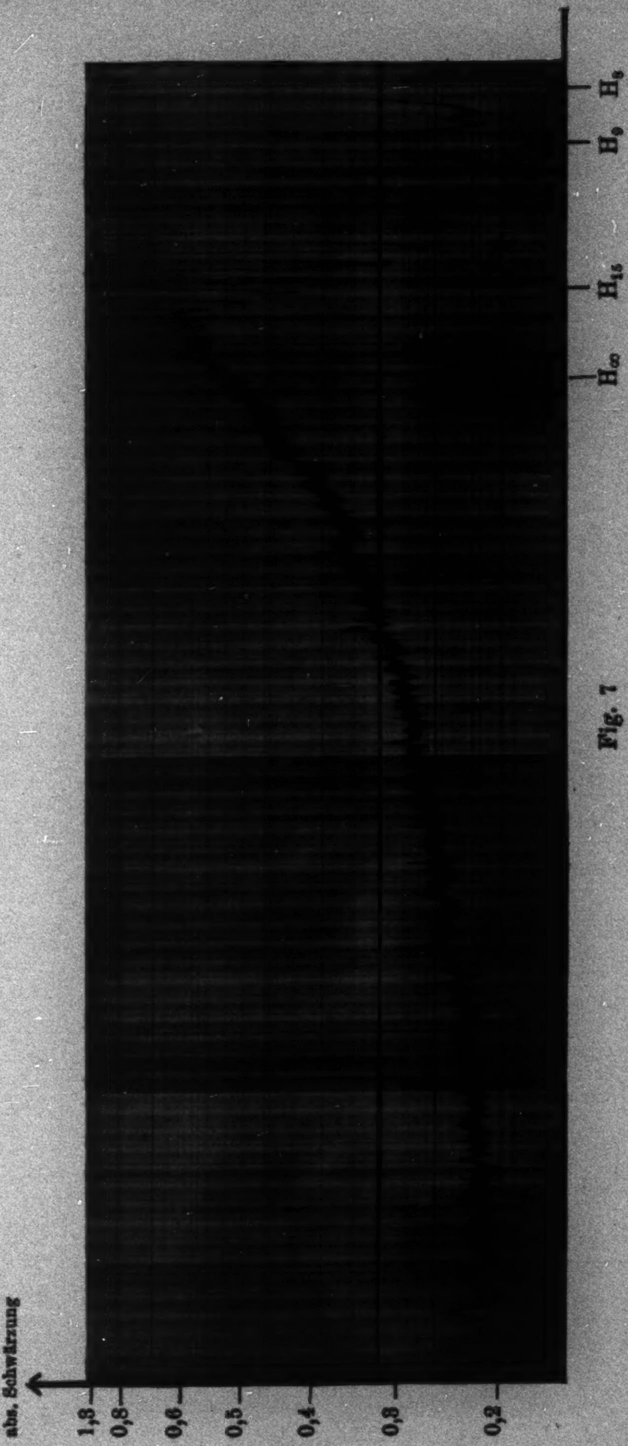


Fig. 7

G. Herzberg

1927 № 22

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 84

---

1. *Die Bewegungserscheinungen des Wassers beim Durchgang schnell bewegter Kugeln;*

von Carl Ramsauer

unter Mitarbeit von G. Dobke

(Hierzu Tafel XVI und XVII)

Von den Erscheinungen, die beim Durchgang eines Geschosses durch Wasser auftreten, ist nur die Anfangsursache und die Endwirkung bekannt, nämlich die Abgabe der kinetischen Energie an das Wasser[1]) und das explosionsartige Auseinanderfliegen des ganzen Behälters. Die Aufgabe der folgenden Untersuchung besteht darin, die *Zwischenvorgänge im einzelnen* experimentell aufzuklären und, soweit wie möglich, in ihren dynamischen Zusammenhängen verständlich zu machen.

1. Ausführung der Versuche

Als Geschoß diente eine Stahlkugel von 11,003 mm Durchmesser, wie sie für Kugellager verwandt wird. Die Anfangsgeschwindigkeit betrug rund 650 m/sec. Der Schuß erfolgte ohne Drall aus glattem Gewehrlauf. Die experimentelle Aufgabe bestand darin, die Bewegungserscheinungen, welche durch den Einschlag eines solchen Geschosses in ein abgegrenztes Wasservolumen hervorgerufen werden, photographisch aufzunehmen. —

Besondere Mühe mußte auf die Konstruktion eines Wasserbehälters verwandt werden, der die notwendigen mechanischen und optischen Eigenschaften vereint. Glaswände erwiesen sich als ungeeignet; sie setzen der anfänglichen Bewegung des Wassers einen zu starren Widerstand entgegen und werden andererseits selbst bis zu Dicken von 10 mm bei jedem Schuß zerstört, ohne leicht und billig ersetzt werden zu können. Schließlich erwies sich folgende Konstruktion aus Celluloid als geeignet (Fig. 1). Der Haupthalt wird gebildet von zwei Rahmen *RR* aus 12 × 12 mm Vierkanteisen. Auf diese wird von außen unter Zwischenlegung eines Gummistreifens und unter Auflegung eines Messingstreifens ein Blatt Celluloid *CC* von 0,3 mm Dicke mittels je 20 Schrauben befestigt, so daß eine Art tiefer Mulde entsteht. An die Stirnseiten der Eisenrahmen ist mit 20 versenkten Schrauben je ein entsprechend ausgesägter Celluloidrahmen von 12 mm Streifenbreite und 3 mm Dicke angesetzt (in der Figur nicht gezeichnet). Auf diesem werden als Abschluß der Stirnseiten papierdünne Celluloidwände *AA* mittels Aceton festgeklebt. Ein solcher Kasten muß nach jedem Schuß neu mit Celluloidwänden versehen werden, doch können die Seitenwände, die nur aus den Befestigungen herausreißen, ohne ganz zerstört zu werden, einige Male benutzt werden, soweit die Ebenheit der Flächen nicht zu sehr gelitten hat.

---

[1]) Diese richtige Grunderklärung der explosionsartigen Wirkung moderner Infanteriegeschosse verdanken wir den Herren C. Cranz und K. R. Koch (Ann. d. Phys. 3. S. 247—273. 1900), Über das Verhältnis der Cranz-Kochschen Ergebnisse zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit vgl. Abschnitt 6.

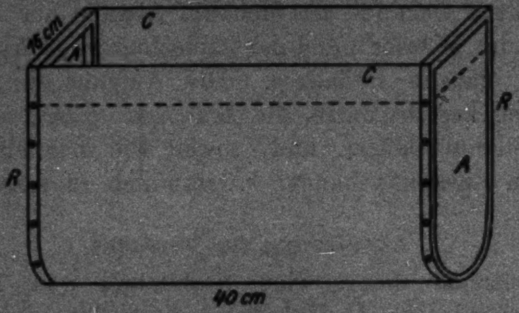


Fig. 1

Zur Beleuchtung bei der Aufnahme diente ein starker Funke aus 2—4 großen Leidner Flaschen. Fig. 2 gibt einen Querschnitt durch die Mitte des Celluloidkastens senkrecht zur Geschoßbahn. Es ist: *C* der Celluloidkasten, *W* die Wasseroberfläche, *K* die Spur der Kugelbahn, *O* das sehr lichtstarke Objektiv (Brennweite 10,7 cm; Durchmesser 5,4 cm) der photographischen Kamera, *P* eine weiße Papierwand, *F* der Beleuchtungsfunke, *MM* die Magnesiumelektroden (Längsrichtung in Wirklichkeit parallel zur Geschoßbahn), *L* die Leidner

Flaschenbatterie, *S* ein Parabolspiegel in solcher Einstellung, daß die ganze Papierfläche *P* hinter dem Celluloidkasten möglichst gleichmäßig beleuchtet wird. Außerdem ist punktiert die Auslösefunkenstrecke *F'* eingezeichnet; *F'* befindet sich in Wirklichkeit einige Zentimeter vor der Einschußstirnwand des Celluloidkastens, etwas seitlich zur Geschoßbahn. Die Einstellung der photographischen Kamera erfolgt so, daß die Punkte der Geschoßbahn scharf erscheinen.

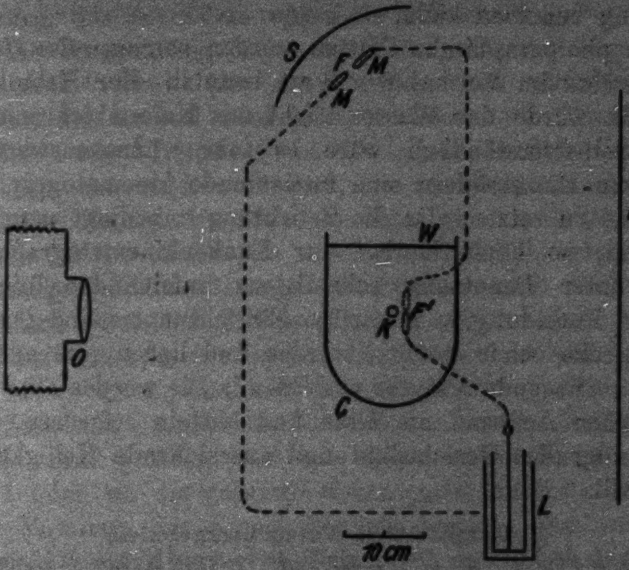


Fig. 2

Der photographische Vorgang ist jetzt ohne weiteres verständlich. Die Kugel schlägt in die Einschußstirnwand des Celluloidkastens (*A* auf der linken Seite der Fig. 1) ein und spritzt dabei eine Wassergarbe nach hinten. Sobald diese die Auslösungsfunkenstrecke *F'* erreicht hat, geht auch an der Hauptfunkenstrecke *F* ein Funke über. Dieser Funke beleuchtet die Papierwand *P* so stark, daß in der photographischen Kamera ein Bild der augenblicklichen Erscheinungsform des Vorgangs erhalten wird.[1]) Der Aufnahmemoment kann leicht variiert werden durch Änderung des Abstandes der Auslösungsfunkenstrecke *F'* von der Einschußstirnwand *A*; je größer dieser von der Wassergarbe zurückzulegende Weg gemacht wird, um so später erfolgt die Aufnahme. Sollen sehr späte Momente erfaßt werden, z. B. Momente, in denen die Kugel den Kasten schon auf der anderen Seite verlassen hat, so legt man *F'* besser auf die Ausschußseite des Kastens, wobei man statt der Wasserspritzer auch die Kugel selbst zur Auslösung benutzen kann.

---

[1]) Die direkte Beleuchtung von hinten (*F* an Stelle von *P*), welche größere Helligkeit gibt, hat sich nicht bewährt. Die Cranzsche Hohlspiegelanordnung (Lehrbuch der Ballistik, Bd. III, S. 301, 1913) habe ich nicht probieren können, da ich keinen genügend großen Hohlspiegel

Als photographische Platten wurden vorzugsweise Herzog, Ortho-Isodux im Format 6 × 9 cm benutzt. Zur Hebung der Kontraste wurde das Wasser leicht mit Kaliumbichromat gefärbt. Selbstverständlich wäre es sehr wünschenswert, an Stelle von Einzelbildern eine fortlaufende kinematographische Aufnahme zu setzen. Da die Belichtung unbedingt momentan sein muß, so käme hierbei nur Funkenkinematographie in Frage, unter Benutzung schnellstens aufeinander folgender kräftiger Entladungen. Derartige Einrichtungen sind für ähnliche Zwecke schon benutzt worden und ließen sich auch für die hier vorliegende Aufgabe ausbilden.[1] Sie würden aber einen sehr großen Aufwand an Mühe und Mitteln erfordern, wenn man genügendes Gesichtsfeld und ausreichende Helligkeit erzielen will.

2. Unmittelbare Versuchsergebnisse

Die Bilder 1—7, Taf. XVI geben eine Reihe solcher Aufnahmen wieder. Die Einschußtiefe, d. h. der Abstand zwischen Geschoßbahn und freier Wasseroberfläche beträgt rund 7 cm, so

---

habe, zu bedenken wäre aber auch bei dieser Anordnung, daß ein durchsichtiges Gebilde, wie dieser Celluloidwassertrog, ein sehr schwieriges Abbildungsobjekt ist.

[1] Da die Bildzahl einer Aufnahmereihe nicht sehr groß zu sein braucht, während andererseits an die Helligkeit große Anforderungen gestellt werden müssen, so käme wohl in erster Linie die schnell nacheinander erfolgende Entladung von etwa 10 Leidener Flaschen über die gleiche Funkenstrecke in Betracht (Methode von **Kranzfelder** und **Schwinning**, verbessert von **Schatte**; vgl. **Cranz**, Ballistik, Bd. III, S. 300, 1913). Von den kinematographischen Anordnungen im eigentlichen Sinne ist der „ballistische Kinematograph“ von **Cranz** in erster Linie zu nennen, da er neben der Erhöhung der Bildzahl auf 5000/sec auch Helligkeit und Gesichtsfeld nach Möglichkeit berücksichtigt.

daß die Kugel allseitig von einem Wassermantel von 7—8 cm umgeben ist.

Am Einzelbilde, z. B. am Bild 3, ist folgendes hervorzuheben. Die Kugel erscheint entsprechend der außerordentlichen Kürze der Belichtungszeit als Kreis, wie es auf den Originalphotogrammen noch deutlicher erkennbar ist. *Vor* der Kugel ist keine Veränderung des Mediums zu bemerken, *hinter* der Kugel erscheint ein räumliches Gebilde mit scharfer Umgrenzung, das der Kürze wegen als „Einschußkegel" bezeichnet sei. Die Umgrenzungsfläche entspricht nahe der Kugel einem Paraboloid, nähert sich dann weiter nach rückwärts einem Kegelmantel an und wird schließlich nahe der Einschußstelle zylinderförmig. Letzteres ist besonders deutlich am Bild 4 zu sehen und muß reell sein, da es auch bei sehr kleinen Geschwindigkeiten deutlich auftritt (vgl. Abschnitt 5). Das Wasser des Einschußkegels wird, ob vollständig oder nur zum Teil, möge zunächst dahingestellt bleiben, nach rückwärts geschleudert. Bei den Bildern 3, 4, 5 erfolgt diese Bewegung diametral entgegen der Schußrichtung, bei den Bildern 1 und 2 tritt hierzu noch eine *schräg* nach hinten gerichtete, vom Einschußpunkt ausgehende Wassergarbe. Diese Wassermassen müssen zum größten Teil aus Spritzern bestehen, wie aus Bild 1 folgt, wo die gesamte Wassergarbe mindestens das vierfache Volumen des Einschußkegels besitzt, und treten nur deswegen so stark hervor, weil sie durch den nahen Auslösungsfunken besonders beleuchtet werden. Die Gesamtmenge dieser Wassermassen wird im Vergleich mit dem Volumen des Einschußkegels um so geringer, je weiter der Vorgang von Bild 1 bis Bild 5 fortschreitet, wie unmittelbar aus den Bildern hervorgeht und wie durch besondere Versuche (S. 702/703) bestätigt wird.

Beim Austritt der Kugel, Bild 5 und 6, bemerkt man ebenfalls eine Wassergarbe, doch ist die Wassermenge hier recht gering, wie namentlich aus Bild 7 hervorgeht. In Bild 5 und 6 ist der augenblickliche Kugelort noch mit photographiert, in 6 allerdings nur auf der Originalplatte einwandfrei erkennbar. Bei Bild 6 liegt übrigens der Auslösungsfunke auf der Ausschußseite, wodurch sich das helle Hervortreten der Ausschußgarbe erklärt.

Endlich zeigt sich auf der Wasseroberfläche eine mit größerer Einschußstrecke wachsende Emporwölbung, welche bei dieser Versuchsreihe noch nicht so gut zu verfolgen ist, sich aber in immer wachsendem Maße verstärkt, wenn die Einschußtiefe verringert wird (vgl. z. B. die S. 703 näher besprochenen Bilder 8 und 9).

Das Innere des Einschußkegels ist nach dem gesamten Versuchsmaterial als Hohlraum anzusprechen. Das verdrängte Wasser wird bei geringerer Einschußstrecke in merklicher Menge nach hinten geschleudert, bei größerer Einschußstrecke schafft es sich hauptsächlich Raum durch eine senkrecht zur Schußbahn gerichtete Bewegung, indem es die freie Oberfläche emporwölbt und die Celluloidwände nach den Seiten ausbuchtet, welch letzteres daran zu erkennen ist, daß die Eisenrippe an der Einschußseite nach dem Inneren des Celluloidkastens gezogen wird. Hierbei ist im Auge zu behalten, daß der Kubikinhalt des Hohlraums bis zum Austritt der Kugel aus dem Behälter noch verhältnismäßig klein gegenüber den Dimensionen des Celluloidkastens bleibt. Am deutlichsten wird der Hohlraumcharakter des Einschußkegels in den Phasen, wo die Kugel den Celluloidkasten schon längst verlassen hat, wobei sich diese Phasen durchaus stetig aus dem Anfangsstadium entwickeln.

Um das Überwiegen der Radialbewegung des Wassers in den späteren Phasen des Vorgangs auch unmittelbar zu beweisen, wurden noch folgende Versuche zur direkten Bestimmung der nach hinten geschleuderten Wassermengen ausgeführt (Fig. 3).[1] $S_1 S_2$ ist die Schußbahn, K ist ein großer Blechkasten mit den kreisförmigen Öffnungen O_1 und O_2, C ist der bis zur Wasseroberfläche W gefüllte Celluloidkasten. Der Versuch besteht darin, die Wassermenge M, welche durch die Öffnung O_2 (Radius R) nach hinten geschleudert wird, durch Wägung des Kastens K vor und nach dem Schuß zu bestimmen, wobei Verluste durch O_1 durch Verschließen dieser Öffnung mit Papier vermieden werden. Die so gefundene Wassermenge ist dann zu vergleichen mit der Wassermenge, welche in den Kasten gelangen müßte, wenn *alles* die Kugelbahn umgebende Wasser genau nach rückwärts geschleudert würde, d. h. mit der Wassermenge M' des schraffiert gezeichneten Zylinders vom Radius R. Der Abstand a der beiden Kästen K und C ist dabei so groß gewählt, daß kein Wasser auf anderem zufälligen Wege nach K hineingelangen kann, darf aber andererseits nicht zu groß sein, wenn nicht das schräg nach hinten geschleuderte Wasser (vgl. Bild 1 u. 2 der Taf. XVI) verloren gehen soll. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle niedergelegt.

---

[1] Für die Durchführung dieser Versuche möchte ich Hrn. cand. phys. **Meinel** auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

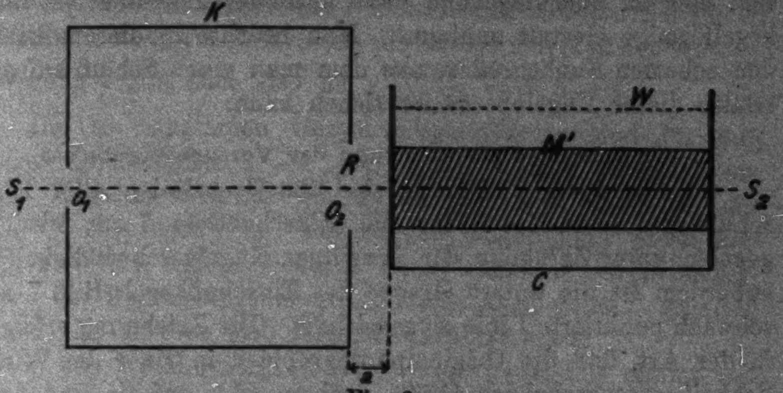


Fig. 8

$2R$ cm	a cm	M g	M' g	M/M' in %
4	8	78	500	16
6	10	214	1130	19
10	10	301	3150	10
14	13	376	6150	6

Wie man sieht, sind die nach hinten geschleuderten Wassermengen klein und zwar im ganzen relativ um so kleiner, je größer die auffangenden Öffnungen gewählt sind, d. h. je spätere Phasen des ganzen Vorgangs in Betracht gezogen werden. Der erste Wert von M (16 Proz.!) ist vielleicht infolge allzu schräg gerichteter Spritzer etwas zu gering ausgefallen. —

Außer der durch die Tafelbilder 1—7 dargestellten Versuchsreihe bei 7 cm Einschußtiefe wurden noch weitere Reihen bei 4,5 cm und 2,5 cm Einschußtiefe aufgenommen, von welchen aber nur je ein Photogramm (Nr. 8 und 9, Taf. XVI) wiedergegeben werden konnte. Die Reihe bei 4,5 cm (Bild 8) hat noch den gleichen Charakter wie die Reihe bei 7 cm, nur daß die Emporwölbungen der Wasseroberfläche schon bei 15 cm Einschußstrecke deutlich hervorzutreten beginnen. Die Reihe bei 2,5 cm dagegen (Bild 9) gibt insofern eine neue Erscheinungsform, als die obere Hälfte des Einschußkegels sich hier im überwiegenden Maße ausbildet und eine fast rein kegelförmige Gestalt annimmt. Man beachte in diesem Bilde den scharfen Funkenreflex, aus dem man einen Schluß auf die Glätte dieser Kegeloberfläche ziehen kann.

3. Zahlenmäßige Verarbeitung der Versuchsergebnisse

In Fig. 4 der Taf. XVII sind die Grenzlinien aller Einschußkegel (Bild 1—6) für die Einschußtiefe 7 cm wiedergegeben unter Zufügung der jeweiligen Kugelgeschwindigkeit[1]); außerdem ist die untere Grenze des Einschußkegels Bild 7 als schwach punktierte Linie eingezeichnet. Die Zeichnung erfolgte in der Art, daß die Originalphotographien in einer der Wirklichkeit entsprechenden Größe nacheinander auf ein und denselben Zeichenbogen projiziert wurden. Wo die oberen Konturen versagten, wurde die Zeichnung mittels der deutlicher hervortretenden unteren Konturen spiegelgerecht ergänzt; diese Kurvenstücke sind gestrichelt eingetragen. Zu bedenken ist, daß die Grenzlinien verschiedenen Versuchen zugehören, deren Vorbedingungen naturgemäß etwas voneinander abweichen. Außerdem hat bei den einzelnen Versuchen die Orientierung der Kamera zum Celluloidtrog etwas gewechselt. Im großen und ganzen verlaufen jedoch die Grenzlinien der Einschußkegel glatt und widerspruchsfrei. —

Wesentlich ist zunächst, daß die Entwicklung der Einschußkegel nicht unterbrochen oder geändert wird, wenn die Kugel den Wasserbehälter schon verlassen hat. Daraus folgt, daß der einmal geschaffene Einschußkegel ein selbständiges, von dem Einfluß der Kugel unabhängiges Gebilde ist, welches sich durch radiale Eigenbewegung vergrößert.

Die Wassergeschwindigkeiten lassen sich leicht berechnen, indem die meßbaren Verschiebungen der Grenzlinien des Einschußkegels mit dem gleichzeitigen Fortschreiten der Kugel verglichen werden. Beispiel: die Grenzlinie hat sich im Querschnitt 3′ von *a* nach *b* um 1,8 cm nach außen bewegt, während die Kugel vom Punkte 3 zum Punkte 4 gelangt ist; für diesen Weg braucht die Kugel, wie sich leicht nach Hrn. Bauer (a. a. O.) aus den gegebenen Geschwindigkeitsdaten berechnen läßt, eine Zeit von 0,000493 sec, die Geschwindigkeit der Wasserbewegung ergibt sich also zu $\frac{0{,}018}{0{,}000493} = 36{,}5$ m/sec.

---

[1]) Die Berechnung dieser Geschwindigkeiten gründet sich auf die ebenfalls im hiesigen Institut ausgeführte Arbeit Hrn. W. Bauers: „Das Widerstandsgesetz schnell bewegter Kugeln in Wasser". Ann. d. Phys. 80. S. 232. 1926.

Die so erhaltenen Geschwindigkeitswerte sind für diejenigen Querschnitte 1′—4′ der Fig. 4, welche jedesmal um einen Kugeldurchmesser hinter den Kugelmittelpunkten der Orte 1—4 gelegen sind, abgerundet eingetragen, wobei diejenigen Werte, welche sichtlich durch zufällige Unregelmäßigkeiten der Begrenzungskurven gefälscht sind, einen * erhalten haben. Es ergeben sich folgende Hauptresultate:

a) Die Geschwindigkeit der Wasserbewegung nimmt mit der radialen Entfernung ϱ von der Geschoßbahn ab und zwar ungefähr proportional $1/\varrho$.

b) Die Geschwindigkeit der Wasserbewegung steht in einem bestimmten konstanten Verhältnis zur Geschwindigkeit der Kugel.

Zu a) Für die Querschnitte 3′ und 4′, welche allein zur Lösung dieser Frage verwertbar sind, ergibt sich folgende kleine Tabelle:

Querschnitt	Mittlere Geschwindigkeit v m/sec	Mittlerer Abstand ϱ cm	$v \cdot \varrho$
3′	36,5	2,0	73
	21,5	3,3	71
	14,1	4,2	59
4′	31,0	$1{,}6_4$	51
	16,8	2,8	47

Soweit für jeden einzelnen Querschnitt $v \cdot \varrho$ konstant ist, kann die obige Regel als erfüllt gelten.[1] —

---

[1] Der übrigens nicht allzu große Gang des Produktes $v \cdot \varrho$ scheint mir auf der geschwindigkeitsvermindernden Wirkung der Kastenwände zu beruhen, welche mit wachsendem ϱ immer mehr zur Geltung kommen muß.

Zu b) Die nachstehende Tabelle enthält in den Kolumnen 1, 2, 3, 4 alle in Betracht kommenden *experimentellen* Daten für die der Kugel zunächst gelegenen Bewegungsabschnitte.

Querschnitt	Kugelgeschw. v m/sec	Wassergeschw. v' m/sec	Mittleres ϱ cm	v' corr. auf $\varrho = 2{,}0$ cm	$\frac{v'_{corr}}{v}$ in %
1′	550	95	1,5	71	12,9
2′	470	56,3	2,0	56,3	12,0
3′	315	36,5	2,0	36,5	11,6
4′	220	31,0	1,64	25,4	11,5
					Mittel 12,0

Ein Vergleich zwischen Wassergeschwindigkeit und Kugelgeschwindigkeit ist jedoch in dieser Form noch nicht möglich, da die Wassergeschwindigkeiten der 4 Fälle auf verschieden gelegene Bewegungsstrecken bezogen sind. In Kolumne 5 sind daher die Wassergeschwindigkeiten nach ihrer soeben unter a) abgeleiteten Beziehung zum mittleren Abstand von der Geschoßbahn auf einheitliche Grundlage umgerechnet. Die Kolumne 6 ergibt jetzt, daß die Wassergeschwindigkeit immer im gleichen Verhältnis zur Geschoßgeschwindigkeit steht. —

Die in Fig. 4 punktiert gezeichnete Grenze des sich immer mehr erweiternden Einschußkegels (Bild 7, Taf. XVI) ist nicht mehr verwertbar, weil der zugehörige Kugelort und damit der zugehörige Zeitpunkt fehlen. Bemerkenswert ist die immer unregelmäßiger werdende Form, welche der Hohlraum annimmt. Diese Erweiterung geht schließlich in die explosionsartige Auseinanderschleuderung der ganzen Wassermasse über. Dabei ist der Verlauf des Vorganges in immer wachsendem Maße von den Dimensionen des durchschossenen Wasservolumens abhängig.

4. Hydrodynamische Bemerkungen zu den Versuchsergebnissen

Unsere Versuche gehören zu den Hohlraumerscheinungen, d. h. zu einem Gebiet der Hydrodynamik, welches theoretisch bisher fast völlig vernachlässigt worden ist. Nur W. Thomson[1]) hat einen Spezialfall kurz gestreift. Andererseits haben diese

---

[1]) W. Thomson, On the Formation of Coreless Vortices by the Motion of a Solid through an Inviscid Incompressible Fluid. Phil. Mag. Series 5. 23. S. 255. 1887.

Erscheinungen als sogenannte Kavitationen im Wasser hinter schnell bewegten Schraubenflügeln u. dgl. eine große praktische Bedeutung erlangt[1], da sie energieverzehrend und außerdem in höchstem Maße materialzerstörend wirken. Die theoretische Behandlung für die ideale Flüssigkeit erscheint mir nicht aussichtslos und ist jedenfalls erheblich wichtiger, als manche mit höchstem mathematischen Aufwand durchgeführte Künstelei der älteren Hydrodynamik. Sie würde außerdem deswegen besonders lohnend sein, weil wenigstens in den hier untersuchten Geschwindigkeitsgebieten eine verhältnismäßig große Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erwarten steht. Denn die Reibung tritt gegenüber den Trägheitskräften sehr zurück und die Kompressibilität spielt noch keine allzu große Rolle. —

Wir müssen uns hier mit einer Skizzierung der Vorgänge begnügen. In einem ersten Abschnitt (4. 1.) wollen wir *quantitativ* feststellen, unter welchen Bedingungen sich überhaupt Hohlräume bilden, und an welcher Stelle der Hohlraum bei unseren speziellen Versuchsbedingungen an der Kugel ansetzt. In einem zweiten Abschnitt (4. 2.) wollen wir *qualitativ* untersuchen, welche Vorstellung man sich von den Wasserbewegungen in der Nähe der Kugel machen muß.

1. Quantitatives zur Frage der Hohlraumbildung

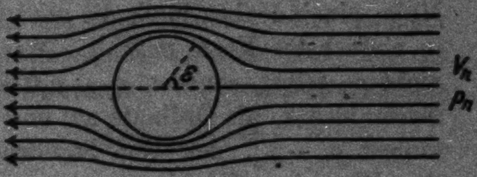


Fig. 5

Die klassische Hydrodynamik gibt für das Verhalten einer ruhenden Kugel in einer gleichförmig strömenden Flüssigkeit das bekannte Bild (Fig. 5). Angenommen wird hierbei eine ideale, d. h. reibungslose, inkompressible Flüssigkeit. Es besteht aber noch eine zweite Voraussetzung für die Gültigkeit dieses Strömungsbildes: der Druck, unter dem die Flüssigkeit in großer Entfernung von der Kugel steht, muß so hoch sein, daß er jeden in der Nähe der Kugel auftretenden Unterdruck absolut genommen übertrifft, denn sonst würde ein *Hohlraum* entstehen. Maßgebend für den Zusammenhang zwischen dem Druck p, der Geschwindigkeit v und der Dichte γ ist hierbei die Bernoullische Gleichung, welche bei Beschränkung auf Punkte gleicher Höhenlage oder auch bei Vernachlässigung des Schwerefeldes die Form annimmt

---

[1] Vgl. besonders H. **Föttinger**, Untersuchungen über Kavitation und Korrosion bei Turbinen, Turbopumpen und Propellern. Hydraulische Probleme, VDI-Verl. S. 14—64. 1926.

$$(1) \qquad p_a + \tfrac{1}{2}\gamma v_a^2 = p_n + \tfrac{1}{2}\gamma v_n^2,$$

wo der Index a dem Aufpunkt und der Index n dem normalen, d. h. nicht durch die Kugel gestörten Bereich entspricht.

Zur Entscheidung der Frage, ob p_a an der Kugeloberfläche den Wert 0[1]) annehmen kann, müssen wir die ganze an dieser geltende Druckverteilung bestimmen. Wir führen den Winkel ε in Graden zur Festlegung der Kugeloberflächenpunkte ein (vgl. Fig. 5) und benutzen die Gradzahlen als Indizes für die p und v. Dann ist nach bekannten hydrodynamischen Überlegungen z. B. $v_0 = 0$, $v_{90} = \frac{3}{2} v_n$, und dementsprechend

$$(2) \qquad p_0 = p_n + \tfrac{1}{2}\gamma v_n^2,$$

$$(3) \qquad p_{90} = p_n + \tfrac{1}{2}\gamma v_n^2 - \tfrac{1}{2}\gamma(\tfrac{3}{2} v_n)^2 = p_n - \tfrac{5}{8}\gamma v_n^2.$$

Ebenso lassen sich alle anderen p_ε aus ihren v, die bei Benutzung quantitativer Strömungsbilder leicht aus dem Abstand der Strömungslinien an den betreffenden Stellen entnommen werden können, berechnen.

Zur Veranschaulichung und Verwertung des Zusammenhanges zwischen p_ε und ε benutzen wir eine auch sonst übliche graphische Darstellung[2]), in die man sich zunächst mit einiger Mühe hineindenken muß, die aber tatsächlich alles Wesentliche in einfachster Form enthält. Wir tragen über ε als Abszisse nicht p_ε selbst, sondern $p_\varepsilon - p_n$, d. h. den Überschuß über den Normaldruck, als Ordinate auf und wählen dabei als Ordinateneinheit $p_0 - p_n$, den sog. Staudruck, der nach Gleichung (2) den Wert $\frac{1}{2}\gamma v_n^2$ besitzt.

Welches ist jetzt die Bedingung dafür, daß p_ε an keiner Stelle der Kugel den Wert 0 annimmt, daß also das Strömungs-

---

1) Genau genommen müßte man statt des Drucks 0 den Wasserdampfdruck bei der betreffenden Temperatur einsetzen, doch spielt dieser Unterschied bei unseren Versuchen keine merkliche Rolle.

2) Vgl. z. B. H. Ermisch, Strömungsverlauf und Druckverlauf in Abhängigkeit von der Kennzahl. Abh. aus dem aerodynamischen Inst. an der Techn. Hochschule Aachen, Heft 6, S. 48. 1927.

bild (Fig. 5) der klassischen Hydrodynamik nicht durch das Auftreten eines Hohlraumes zerstört wird? Nach unserem Diagramm (Fig. 6) besitzt $p_\varepsilon - p_n$ und damit auch p_ε seinen kleinsten Wert bei $\varepsilon = 90^\circ$, unsere Bedingung lautet also $p_{90} \geqq 0$, oder nach Gleichung (3) $p_n - \frac{5}{8}\gamma v_n^2 \geqq 0$.

Für Luft ist diese Bedingung bis 100 m/sec, d. h. bei allen Flugproblemen, einwandfrei erfüllt, erst bei den Geschoßgeschwindigkeiten der modernen Ballistik ist mit Hohlraumbildungen zu rechnen. Bei Wasser dagegen liegt die Sache wegen der viel größeren Dichte ganz anders. Bei geringer Wassertiefe, d. h. bei Atmosphärendruck, berechnet sich die Grenzgeschwindigkeit unter Benutzung abgerundeter Zahlenwerte aus

$$v_n^2 = \frac{8}{5} \cdot \frac{1}{1\,\mathrm{g/cm^{-3}}} \cdot 10^6\,\mathrm{Dyn \cdot cm^{-2}}$$

zu rund 13 m/sec.

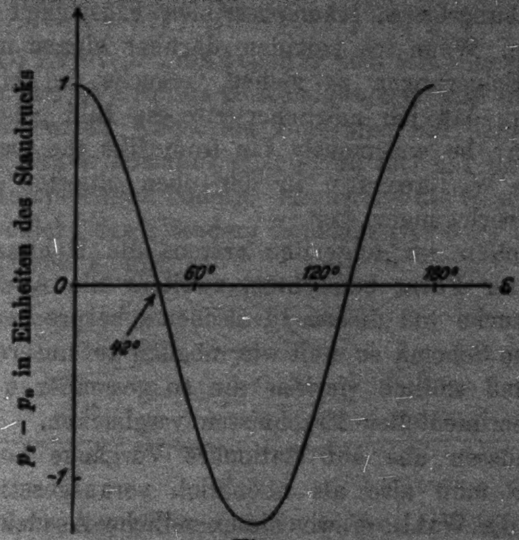


Fig. 6

Bei unseren viel höheren Geschoßgeschwindigkeiten muß also jedenfalls eine ausgeprägte Hohlraumbildung auftreten. Es fragt sich nur noch, an *welcher Stelle* sich die Strömung von der Kugel loslöst. Wir nehmen

$$p_n = 10^6\,\mathrm{Dyn \cdot cm^{-2}}, \quad v_n = 5 \cdot 10^4\,\mathrm{cm \cdot sec^{-1}}$$

an. Dann ist p_ε für dasjenige ε gleich 0, für welches die Ordinate der Fig. 6 $p_\varepsilon - p_n = -10^6\,\mathrm{Dyn \cdot cm^{-2}}$ wird. Diese

Stelle liegt kaum merklich jenseits des Schnittpunkts der Kurve mit der Abszissenachse, da die Einheit des Ordinatenmaßstabes sich aus $p_0 - p_n = \frac{1}{2}\gamma v_n^2$ zu $1250 \cdot 10^6$ Dyn·cm^{-2} berechnet. Die Ablösung erfolgt also etwa an der Stelle, wo $\varepsilon = 42^0$ wird. —

2. Qualitatives zur Frage der Wasserbewegung

Das war alles, was quantitativ über die Hohlraumbildung in einer reibungslosen, inkompressiblen Flüssigkeit ausgesagt werden kann. Wenn ich trotzdem darüber hinaus noch einige allgemeine Folgerungen zu ziehen versuche, so bin ich mir klar darüber, daß ich möglicherweise ein Bild gebe, „which, however, may be enormously far from like the true configuration“, wie W. Thomson in der oben zitierten Arbeit bei ähnlichen Überlegungen sagt. —

Wir wollen im folgenden erstens die Hohlraumbildung in idealisierter Form betrachten, zweitens die Abweichungen unserer Versuche von diesem Idealschema besprechen, drittens das erhaltene Schema so weit wie möglich auf unsere Versuche anwenden und endlich viertens die so gewonnenen Resultate mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen.

Wir müssen uns auf stationäre Vorgänge beschränken, das Medium muß also als unendlich vorausgesetzt werden. Wir haben die Wahl, ob wir die unendliche Ausdehnung nach allen Richtungen oder nur in einer Richtung annehmen wollen. Den letzteren Fall, bei welchem sich die Kugel in der Mittelachse eines unendlich langen Zylinders von endlichem Radius bewegen würde, ziehen wir vor, da er leichter zu realisieren ist, z. B. als Wasserstrahl von hoher Geschwindigkeit, in dessen Mitte die Kugel ruhend gehalten wird, und da auch bei unseren Versuchen ein angenähert zylindrisches Gebilde durchschossen wird.

Die Fig. 7 stellt den Vorgang in diesem Sinne mit ruhender Kugel dar. Die Geschwindigkeit des Wasserzylinders sei v_n, der Außendruck p_n, wobei $\frac{1}{2}\gamma v_n^2$ als sehr groß gegen p_n angenommen ist; das Schwerefeld werde vernachlässigt. Die Bewegungsrichtung der Wasserteilchen im Augenblick der Loslösung liegt tangential zur Kugel, so daß bei Fortsetzung dieser Richtung entsprechend $\sphericalangle\, \varepsilon = 42^0$ ein Hohlkegel von 96^0 Öffnungswinkel entstehen würde. Unter dem Einfluß des äußeren

Drucks und der umgebenden Wassermassen muß die Grenzschicht diese Richtung aber mehr und mehr verlassen und eine etwa der Zeichnung entsprechende Bahn beschreiben, so daß hinter der Kugel ein Hohlraum von der skizzierten Form entsteht. Hinter diesem Hohlraum stellt sich dann die ursprüngliche Strömung wieder her. Die Geschwindigkeit v_g dieser Grenzschicht an der Loslösungsstelle, d. h. dort, wo $p_s = 0$ wird, folgt nach Gleichung (1) aus

$$o + \tfrac{1}{2}\gamma v_g^2 = p_n + \tfrac{1}{2}\gamma v_n^2,$$

ist also, da $\frac{1}{2}\gamma v_n^2$ sehr groß gegen p_n sein soll, nur wenig größer als v_n. Die gleiche absolute Geschwindigkeit muß diese Schicht längs ihres ganzen Weges am Hohlraum hin beibehalten, da hier ja der Druck konstant gleich Null ist, nur daß sich ihre x- und ϱ-Komponenten ändern. Ebenso ist die Geschwindigkeit der Außenschicht des Zylinders konstant gleich v_n, da hier der konstante Druck p_n gilt. —

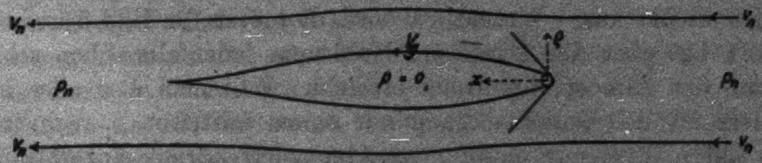


Fig. 7

Bevor wir weiter gehen, müssen wir uns erst über diejenigen Punkte klar werden, in welchen unsere Versuchsbedingungen von obigen Voraussetzungen abweichen.

Der *erste* Hauptpunkt besteht darin, daß bei den Versuchen der geschaffene Hohlraum an seiner hinteren Seite mit der umgebenden Luft in Verbindung steht, daß also im Hohlraum nicht der Druck 0, sondern ein von 0 verschiedener Luftdruck p_l herrscht. Zunächst, d. h. solange die Geschwindigkeit der Kugel die Einströmungsgeschwindigkeit der Luft ins Vakuum, rund 400 m/sec, überschreitet, ist $p_l = 0$. Bei stärkerer Abnahme der Kugelgeschwindigkeit wird die nachströmende Luft die Kugel, wenn auch nicht mit vollem Atmosphärendruck, erreichen, wird aber auch dann an dem Ablösungsvorgang nichts Wesentliches ändern, da es selbst für die kleinste in Betracht kommende Kugelgeschwindigkeit von 220 m/sec fast gleichgültig ist, ob die Ablösung für den Druck 0 oder für irgend einen zwischen 0 und 1 Atm. gelegenen Druck p_i erfolgt. Diese geringen Unterschiede spielen gegenüber der Größe der Ordinateneinheit in Fig. 6 keine Rolle und können den Ablösungswinkel nicht merklich verändern. Dagegen wird die Vergrößerung des Druckes im Hohlraum sich wesentlich bemerkbar machen, wenn der Hohlraum eine solche Größe erreicht hat, daß die zu seiner Schaffung notwendige *Energie* eine wesentliche Rolle zu spielen beginnt. Bis zum Bild 4 auf Tafel XVI ist dies jedenfalls noch nicht der Fall. Der geschaffene Hohlraum hat hier eine Größe von rund 1000 cm^3, zu seiner Schaffung gegen vollen Atmosphärendruck, d. h. für $p_i = 0$, würden 1000 cm$^3 \cdot 10^6$ Dyn $\cdot$ cm$^{-2} = 1 \cdot 10^9$ Erg notwendig sein, das sind, wie sich leicht aus den Geschwindigkeitsangaben der Fig. 4 und der Masse der Kugel (5,42 g) berechnen läßt, rund nur 10 Proz. der Energie, welche die Kugel auf ihrem Wege bis zur Spitze dieses Einschußkegels verloren hat. Ob also p_i im Mittel hier etwas größer oder kleiner angenommen wird, macht noch nichts aus. Wesentlich wird dies erst für Bild 5 und 6. Dort hat aber der Druck im Hohlraum jedenfalls schon sehr nahe den Atmosphärendruck erreicht. Will man also alles in allem für den Gesamtvorgang mit einem mittleren p_i rechnen, so hat man p_i nur wenig unter Atmosphärendruck einzusetzen.

Der *zweite* Hauptpunkt, in welchem die Versuchsbedingungen von den obigen idealen Voraussetzungen abweichen, besteht darin, daß wir es experimentell nicht mit einem stationären Vorgang zu tun haben: a) die Geschwindigkeit der Kugel nimmt auf ihrer Bahn im Wasser dauernd ab; b) der ganze Vorgang wird erst durch den Einschuß der Kugel eingeleitet.

Zu a) Der erste Grund ändert nichts an den Konturen der Hohlräume in der nächsten Nähe der Kugel, da die Lage der Ablösungsstelle und die Bewegungsrichtung der sich ablösenden Grenzschicht nicht merklich mit v_n variiert, solange $\frac{1}{2} \gamma v_n^2$ groß gegen p_n bleibt (vgl. Abschnitt 4. 1. am Schluß). Dagegen läßt er die ganzen Einschußkegel weniger schlank erscheinen, als sie es bei gleichbleibender Geschwindigkeit wären, da die weiter hinten liegenden Querschnitte ja ihre Wassergeschwindigkeiten höheren Kugelgeschwindigkeiten verdanken, als dies am vorderen Ende der Fall ist. Auf die Geschwindigkeiten der Wasserbewegung an einem bestimmten

Querschnitt, deren Messung das wichtigste experimentelle Resultat des vorhergehenden Abschnitts bildet, ist die Abnahme der Kugelgeschwindigkeit ohne Einfluß, da hierfür nur die Kugelgeschwindigkeit beim Passieren des *betreffenden* Querschnitts maßgebend ist.

Zu b) Wir müssen den allmählichen Übergang vom Einschuß bis zum Stationärwerden verfolgen. Wir machen hierbei davon Gebrauch, daß beim stationären Vorgang in der Form der Fig. 7 die x-Komponenten der Geschwindigkeit v_r nirgends v_k merklich übersteigen können. Das bedeutet bei ruhender Flüssigkeit und bewegter Kugel, daß die Geschwindigkeit des Wassers nicht negativ, d. h. rückwärts gerichtet werden kann, daß wohl aber schwache Vorwärtsbewegungen in der Nähe der Kugel zu erwarten sind, da die x-Komponente von v_r anfangs kleiner als v_k ist. Daraus folgt, daß etwaige rückwärtige Bewegungen des Wassers dem Übergang zwischen dem Kugeleinschlag und der Ausbildung der stationären Bewegung entsprechen müssen.

Diese Schlußfolgerungen stimmen mit den Versuchsergebnissen überein. Die nach hinten geschleuderten Wassermassen nehmen, wie der Anblick der Bilder 1—7 auf Taf. XVI und wie die Tabelle auf S. 705 zeigt, relativ zu den gesamten in Bewegung gesetzten Wassermassen tatsächlich immer mehr ab, je weiter die Kugel eindringt, je stationärer der Vorgang also wird. Eine Erklärung dieser *Übergangs*erscheinungen kann erst in Frage kommen, wenn wir den stationären Vorgang ganz beherrschen.

Wir wollen jetzt das auf S. 710/711 entwickelte Schema auf unsere Versuche anwenden. Wir vertauschen die Rolle der Bewegung und der Ruhe, d. h. wir denken uns die Kugel durch ruhendes Wasser mit der Geschwindigkeit v_k von links nach rechts bewegt, wie es auf den Bildern der Taf. XVI der Fall ist. Wir haben dann die Aufgabe, die „absoluten“ Bewegungen des Wassers, d. h. die Bewegungen des Wassers in bezug auf seine ursprüngliche Ruhelage, nach Richtung und Geschwindigkeit zu bestimmen, können diese Aufgabe aber nicht unmittelbar lösen, da uns die Grundlage, die Hydrodynamik der Hohlraumerscheinungen, fehlt. Wir helfen uns so, daß wir den Hohlraum nach Form und Größe als gegeben annehmen, und daß wir diesen Hohlraum durch einen starren

Körper ersetzt denken, d. h. wir untersuchen statt der Bewegung der Kugel die Bewegung eines fischförmigen Gesamtkörpers nach Art der Fig. 7, welcher Kugel und Hohlraum umfaßt. Unsere Aufgabe ist dann auf ein bekanntes hydrodynamisches Schema ohne Hohlraumbildung zurückgeführt.

Um die Aufgabe nicht zu sehr zu komplizieren, nehmen wir eine mittlere konstante Geschwindigkeit an und wählen als Vorderende des Fischkörpers unmittelbar die durch Bild 8, Taf. XVI gegebene Form.[1] Es handelt sich dann zunächst darum, die mathematischen Entstehungsbedingungen dieser Form kennen zu lernen. Da der Einschußkegel des Bildes 8 der Taf. XVI ungefähr dem Hinterende eines Luftschiffs gleicht, so suchte ich unter den in dieser Beziehung rechnerisch untersuchten Formen und fand eine recht gute Übereinstimmung mit einem von Hrn. Fuhrmann[2] mathematisch behandelten Fall. Will man die absoluten Strömungslinien für diesen Körper als Vorderende konstruieren, so muß man auch eine bestimmte Annahme über das Hinterende des Gesamtkörpers machen, wenn dies für den Linienverlauf in der Nähe der Spitze, der uns hier hauptsächlich interessiert, auch von keinem allzu großen Einfluß ist. Wir wollen also den Körper nach hinten symmetrisch fortsetzen, so daß wir insgesamt die Form der Fig. 8, bei Beschränkung der Zeichnung auf eine Längshälfte, erhalten. Diesen Körper, der also etwa dem Gesamthohlraum entspricht, denken wir uns jetzt mit einer mittleren Geschoßgeschwindigkeit durch das Wasser bewegt. Wir können dann, in Anlehnung an die Fuhrmannsche Arbeit, das eingezeichnete Bild der absoluten Strömungslinien berechnen, welche uns die für einen bestimmten Moment

---

1) Wir vernachlässigen also die Abnahme der Kugelgeschwindigkeit und die durch diese Abnahme bedingte Änderung der Hohlraumform (vgl. S. 718). Dies macht nicht so viel aus, wie es im ersten Augenblick aussehen mag, da es uns hauptsächlich auf die Erscheinungen in der Nähe der Kugel ankommt, und da außerdem der später benutzte mathematische Körper mehr oder minder schlank gewählt werden kann, ohne daß dadurch das Bild der absoluten Strömungslinien (Fig. 8) geändert wird.

2) G. Fuhrmann, Theoretische und experimetelle Untersuchungen an Ballonmodellen. Jahrbuch der Motorluftschiff-Studiengesellschaft 5. Bd. 1911—12. S. 92, das Hinterende des Modells II.

gültige Richtung und Geschwindigkeit der Wasserteilchen geben (vgl. Fig. 8). Betreffs der Dichte der Linien beachte man die Lage der Ansatzstellen an der Quellstrecke.

Es ist übrigens kein Zufall, daß gerade diese Körperform, die in ihrem Vorderende einer gleichmäßig belegten langgestreckten Quelle und in ihrem Hinterende einer gleichmäßig belegten langgestreckten Senke entspricht, mit unserem Hohlraum übereinstimmt, wie sich aus folgenden Überlegungen ergibt. Die Kugel bewege sich in Fig. 4, Taf. XVII von 2 nach 3. Während dieses Weges schleudert sie die ruhenden Wassermassen radial zur Seite und zwar pro Zentimeter Weg einen ganz bestimmten Betrag. Diese Wassermassen sind in dem Augenblick des Bildes 3 auf Taf. XVI mit ihrer inneren Grenze gerade an der Oberfläche unseres Körpers angekommen. Ihre Bewegungsgeschwindigkeit und Bewegungsrichtung sind aber ganz dieselben, als wenn der Zentimeter Weg, von dem sie herstammen, dauernd gleiche Massen pro Sekunde hervorquellen ließe, deren tatsächliches Fehlen deswegen keine Rolle spielt, weil es nur innerhalb der Körpergrenzen zur Geltung käme. Wir müssen also außerhalb des Körpers tatsächlich die gleichen Stromlinien erhalten, als wenn es sich um eine gleichmäßig belegte Quelle im Fuhrmannschen Sinne handelte. Ganz analog kann die Strömung am Hinterende des Fischkörpers, welche dem Wiederkleinerwerden des Hohlraums unter dem Einfluß des Außendrucks entspricht, als die Wirkung einer langgestreckten Senke aufgefaßt werden. —

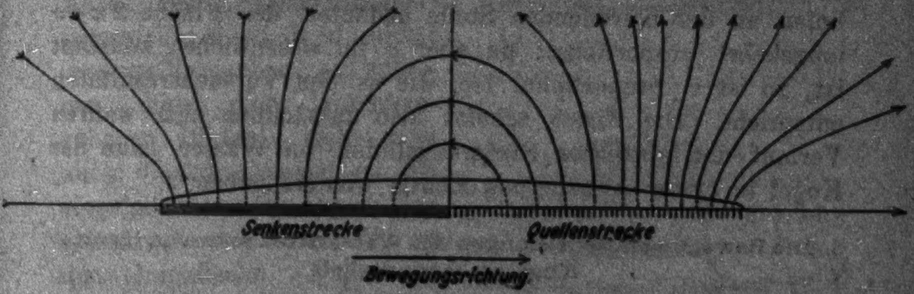


Fig. 8

Wir wollen jetzt unmittelbar prüfen, wie weit das auf diesem Wege erhaltene Stromlinienbild sich mit den Versuchsergebnissen in Einklang bringen läßt. Es muß folgende Bedingungen erfüllen: a) die Richtung der Wasserbewegung ist in der Hauptsache rein radial, nur in der Nähe der Kugel besitzt sie eine nach vorwärts gerichtete Komponente. — b) die Wassergeschwindigkeiten sind der Kugelgeschwindigkeit proportional. — c) die Wassergeschwindigkeiten sind dem Radialabstand von der Achse umgekehrt proportional. — Alle diese Versuchsergebnisse werden durch die Fig. 8 tatsächlich richtig wiedergegeben. a) ergibt sich unmittelbar aus dem Linienverlauf der Quellstrecke, b) liegt im Wesen aller solcher Konstruktionen und c) läßt sich leicht folgendermaßen bestätigen. Die aus der Fig. 8 zu entnehmende Geschwindigkeit v_ϱ an der Hohlraumgrenze ist, wenn ϱ die radiale Entfernung (ϱ S. 705) und a den Abstand zwischen zwei benachbarten Strömungslinien an der betreffenden Stelle bedeutet, der Fläche $2\pi\varrho a$ umgekehrt proportional; da aber a im wesentlichen konstant ist, so ist v_ϱ proportional $1/\varrho$, wie es den Versuchsresultaten entspricht. Die Fig. 8 scheint also tatsächlich den wahren Verlauf der absoluten Strömungslinien im Wasser nahe der Kugel in erster Annäherung richtig wiederzugeben.[1])

5. Die Bewegungserscheinungen des Wassers bei sehr verringerter Kugelgeschwindigkeit

Es ist von Interesse, unsere Versuche noch mit den Ergebnissen zu vergleichen, welche Hr. Worthington[2]) für den Fall von Kugeln in Wasser aus geringer Höhe erhalten hat.

---

[1]) Obgleich unsere Betrachtung zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen geführt hat, und obgleich ich keinen Grund finden kann, welcher gegen den Ersatz des Hohlraums durch einen starren Körper spricht, möchte ich doch auf eine bedenkliche Konsequenz aufmerksam machen. Der obige fischartige Gesamtkörper hat Eigenschaften, welche den Folgerungen der klassischen Hydrodynamik widersprechen, er würde nämlich auch im reibungslosen inkompressiblen Medium einen Gesamtwiderstand finden, da die Kraftwirkungen auf die Vorderseite der Kugel nicht durch Kraftwirkungen auf der Hinterseite der Kugel ausgeglichen werden, und würde bei seiner Vorwärtsbewegung Arbeit leisten, ohne daß das Äquivalent dieser Arbeit anzugeben ist. Wenn ich trotz dieser Schwierigkeit die obigen Betrachtungen durchgeführt habe, so geschah das besonders auch deswegen, weil dieser Widerspruch vielleicht eine Anregung ist, die mathematische Theorie der Hohlraumerscheinungen in Angriff zu nehmen.

[2]) A. M. Worthington, A Study of Splashes; Longmans, Green and Co., London 1908.

Zwei seiner außerordentlich schönen Photogramme sind in Fig. 9a und b als Zeichnung wiedergegeben (Kugeldurchmesser 1,5 cm, Fallhöhe 281 cm). Obgleich die Geschwindigkeit wenig mehr als 1 Proz. der unserigen beträgt, ergeben sich die gleichen Erscheinungen: in a die radiale Garbe, in b die hinzukommende, senkrecht zur Wasserfläche gerichtete Garbe. Außerdem erkennt man auf diesen Figuren, daß die zweite Garbe hohl ist, also durchaus nicht alles Wasser des Hohlraumvolumens enthält. Nach den Untersuchungen Hrn. Worthingtons auf S. 92, findet sich das verdrängte Wasservolumen in einer allgemeinen, fast momentan erfolgenden Hebung des ganzen Wasserspiegels wieder. Die Form des „Einschußkegels" entspricht ebenfalls durchaus unseren Versuchen; auf späteren, hier nicht wiedergegebenen Bildern, sieht man auch die Annäherung an die Kegelgestalt und sogar den zylindrischen Endverlauf an der Grenzfläche. Nur insofern treten wesentliche Unterschiede auf, als bei diesen geringen Kräften die Oberflächenspannung eine große Rolle spielt, wie man andeutungsweise schon in Fig. 9b an der Zusammenziehung des Hohlzylinders erkennt.

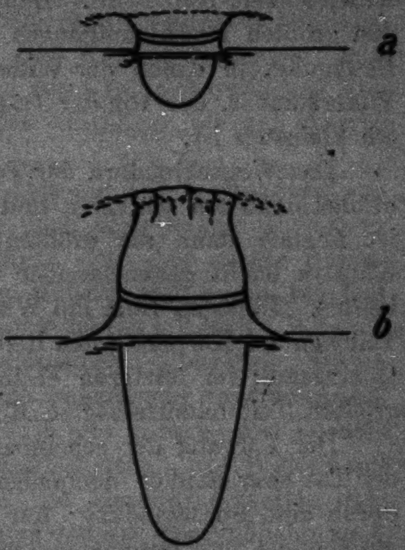


Fig. 9

Eine Frage bleibt noch zu beantworten: wie kommt es, daß schon bei diesen geringen Geschwindigkeiten ein Hohlraum entsteht? Dies erklärt sich dadurch, daß hier die Differenz zwischen dem Druck auf die Außenfläche des Wassers und dem Druck im Innern des Hohlraums gleich Null ist, so daß man formell von dem äußeren Luftdruck ganz absehen kann und für p_x im Sinne der obigen Überlegungen (Gleichung (1) usw.) nur den geringen, mit der Tiefe wachsenden *Wasser*druck anzusetzen braucht.

6. Vergleich mit den Cranz-Kochschen Ergebnissen[1])

Herr Cranz faßt das Resultat seiner hauptsächlich mit K. R. Koch[2]) gemeinsam durchgeführten Untersuchungen folgendermaßen zusammen:

„Die Bewegungsenergie des Geschosses wird ganz oder zum großen Teil auf den durchschossenen Körper übertragen; das Geschoß gibt von seiner Energie den nächstliegenden Teilchen des Körpers ab, diese wiederum einen Teil ihren Nachbarn usw. Die Teilchen des Körpers werden dadurch gewissermaßen zu Geschossen, die mit großer Geschwindigkeit wegfliegen, bis durch die Widerstände der Umgebung die Geschwindigkeit Null wird. Dabei setzen sich die Massen mit den größten Beschleunigungen nach denjenigen Richtungen in Bewegung, in denen der Widerstand einschließlich desjenigen Widerstandes, der von der Trägheit der Massen selbst herrührt, am kleinsten ist.

Das Wegschleudern der Teilchen des betreffenden Körpers erfolgt dann am stärksten und die scheinbare Explosivwirkung ist folglich dann am größten, wenn sich die Teilchen des Körpers leicht gegeneinander verschieben lassen (bei Flüssigkeiten). Dagegen fällt die Wirkung weg, wenn zwischen den Teilchen des Körpers große Reibung besteht (z. B. bei trockenem Quarzsand); im letzteren Falle wird die Geschoßenergie zum größten Teil unmittelbar in Reibungswärme umgewandelt.

Der Vorgang der scheinbaren Explosivwirkung ist also in der Tat sehr ähnlich demjenigen beim Zerreißen eines Körpers durch eine Sprengladung; nur mit dem Unterschied, daß die Massenteile ihre Beschleunigung beim Durchschießen durch den Stoß des Geschosses, beim Sprengen durch den Druck der erzeugten Gase erhalten. Auch bei Sprengungen bilden sich die Krater derart, daß ihre Achsen in die Richtung des kleinsten Widerstandes fallen."

Diese allgemeine Erklärung ist durch unsere Versuche voll bestätigt, wie übrigens für jeden aufmerksamen Leser der Cranz-Kochschen Arbeit von vornherein zu erwarten war.

Im einzelnen weise ich auf folgende Übereinstimmungen

---

1) Vgl. Anm. 1. S. 697.

2) C. Cranz, Lehrbuch der Ballistik Bd. I. S. 489. 1925.

und Nichtübereinstimmungen hin (die angeführten Bildnummern beziehen sich auf die Tafeln der Cranz-Kochschen Arbeit).

Übereinstimmungen. — Bild 1, 2, 3, 9 zeigen deutlich die schräg nach hinten fliegende Wassergarbe beim Einschuß, entsprechend unseren Bemerkungen auf S. 701. — Bei den späteren Phasen der Bilder 6 und 8 ist wieder, genau wie bei uns, die Wasserbewegung diametral nach hinten gerichtet. — Bild 3, 4, 5 beweisen, daß *vor* dem Geschoß nichts Merkliches geschieht, wie es bei den Bildern unserer Taf. XVI der Fall ist, und wie es noch deutlicher auf anderen nicht wiedergegebenen Aufnahmen unserer Untersuchung hervortritt. — Spätere Cranzsche *Ton*versuche[1]) zeigen die ursprünglich radiale Richtung der Teilchenbewegung in der Form der entstandenen Höhlung.

Nichtübereinstimmungen. — Die Wasserbewegungen nach rückwärts und nach vorwärts bei den Cranz-Kochschen Aufnahmen sind durchweg wesentlich mächtiger als bei unseren Versuchen.

Diese Unterschiede mögen teils auf der Verwendung von Langgeschossen beruhen, welche noch dazu häufig im Wasser zu Querschlägern werden, erklären sich aber in der Hauptsache dadurch, daß die Herren Cranz und Koch bei fast allen Versuchen das Wasser an allen Seiten mit festen Wänden umgeben. (Blechzylinder, Schweinsblase, Bleirohr.) Durch diese Hindernisse wird die Wasserbewegung von ihrer ursprünglichen Richtung abgedrängt und in die Hinter- und Vordergarbe hineingetrieben. Hierzu genügt schon der Widerstand der Schweinsblasenwandung, da die Geschwindigkeiten der Wassermassen in einiger Entfernung von der Geschoßbahn nach unsern Versuchen nicht übermäßig groß sind. Ähnlich muß auch eine Tonkugel wirken, da hier der durchschossene Körper als solcher einen gewissen Festigkeitswiderstand besitzt (Bild 13 und 14).

Alles in allem steht die von uns gefundene, in der Hauptsache radiale Bewegungsrichtung des Wassers also nicht im Widerspruch zu den Cranz-Kochschen Beobachtungen. Im Gegenteil, Hr. Cranz hebt ja selbst in der obigen Zusammenfassung die entscheidende Wirkung etwaiger Hindernisse auf die Bewegungsrichtung des Wassers ausdrücklich hervor.

---

1) Lehrbuch der Ballistik Bd. I. S. 490. 1925.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Methode zur photographischen Aufnahme der beim Einschlagen von Kugeln in ruhendes Wasser auftretenden Erscheinungen ausgearbeitet.

2. Die erhaltenen Aufnahmen zeigen, wie sich hinter der Kugel ein Hohlraum bildet, und wie dieser Hohlraum in radialer Richtung weiter wächst, bis zum explosionsartigen Auseinanderfliegen der ganzen Wassermassen. Die Herausschleuderung von Wassergarben nach rückwärts und nach vorwärts erweist sich als eine Sekundärerscheinung.

3. Die erhaltenen Aufnahmen werden zur Bestimmung der Wassergeschwindigkeiten als Funktion der Kugelgeschwindigkeit und als Funktion des Abstandes von der Schußbahn rechnerisch ausgewertet. Es zeigt sich, daß die Radialgeschwindigkeit des Wassers der Kugelgeschwindigkeit direkt und dem Abstande von der Schußbahn indirekt proportional ist.

4. Es wird versucht, die erhaltenen Resultate wenigstens in ihren Grundzügen theoretisch zu verstehen.

5. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit den Ergebnissen verwandter Untersuchungen (A. M. Worthington, C. Cranz und K. R. Koch) verglichen.

Zum Schlusse möchte ich auch hier Frl. cand. phys. M. Petter für ihre Hilfe bei den Auswertungen und Berechnungen, sowie Hrn. Dipl.-Ing. G. Küßner für seine Hilfe bei den hydrodynamischen Überlegungen meinen besten Dank aussprechen.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, im August 1927.

(Eingegangen 4. September 1927)

2. *Der Einfluß freier Oberflächen und fester Wände auf schnell bewegte Kugeln im Wasser;*

von Carl Ramsauer

unter Mitarbeit von O. Beeck und G. Dobke

(Hierzu Tafel XVIII und XIX)

1. Die schräg auf die freie Wasseroberfläche geschossene Kugel prallt ab

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bildet das Abprallen (Ricochetieren) der Geschosse von der *Wasser*oberfläche. Die Erscheinung ist äußerlich schon sehr lange bekannt, über den Verlauf des Vorganges im Wasser herrschte aber völlige Unklarheit.[1]) Es sollen hier zunächst einige Versuche beschrieben werden, welche ich zur Aufklärung des Vorganges bereits vor längerer Zeit durchgeführt habe, und zwar in erster Linie diejenigen Versuche, welche die Ermittelung der Geschoßbahn im Wasser zum Gegenstand haben.[2])

Ich benutzte für meine Messungen gedrehte Messingkugeln von 11 mm Durchmesser, welche aus einem glatten Lauf, d. h. ohne Drall, mit einer Anfangsgeschwindigkeit von rund 620 m/sec unter beliebigen Winkeln auf die Wasseroberfläche eines großen Troges geschossen werden konnten.

Die Feststellung der Bahn in der Luft vor und nach dem Aufprallen war leicht durch gut einstellbare Papierschirme zu erreichen, dagegen machte die Feststellung der Bahn im Wasser bedeutende Schwierigkeiten. Der hierfür benutzte Schirm muß die Bedingung erfüllen, daß er die Bewegung der Kugeln und des Wassers nicht wesentlich hemmt, daß er aber andererseits nicht mehr zerstört wird, als daß sich die Spur der Kugel nachträglich noch mit genügender Genauigkeit feststellen ließe. Diese Bedingungen erfüllt die, auch für die neuen Versuche benutzte, Vorrichtung in Fig. 1. Eine Anzahl von Bleidrähten von 1 mm Durchmesser sind in Abständen von je 8 mm mittels der Leisten L_1 L_2 auf dem Holzrahmen R festgeklemmt. Dieser Rahmen wird mit der Öffnung O auf eine parallel zur Schußrichtung über die Wasseroberfläche hinlaufende Eisenstange geschoben und an einer beliebigen Stelle der Schußbahn mittels der Schraube S quer zur Schußrichtung festgehalten, und zwar in solcher Höhe, daß die Spitzen der Schrauben S_1 und S_2 scharf auf die ruhende Wasseroberfläche eingestellt werden können. Die durchfliegende Kugel stanzt aus ein oder zwei Bleidrähten ein Stück heraus, wobei durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, daß die Bleidrähte bis zu diesem Augenblick noch gänzlich unverändert sind; die nachfolgende explosionsartige Wasserbewegung wickelt die durch den Schuß getrennten Drahtenden um L_1 und L_2. Nimmt man nun nach dem Schuß die ganze Vorrichtung aus dem Wasser, legt ein Stück Karton KK auf den Rahmen, markiert auf dem Karton durch ein an S_1 und S_2 gelegtes Lineal die Wasseroberfläche und streckt dann die durchgeschossenen Bleidrähte sorgfältig gerade, so erhält man die nötigen Daten für die Festlegung des Kugelmittelpunktes.

---

[1]) E. de Jonquières ist meines Wissens der Einzige, welcher diese Frage nach gegebenen artilleristischen Daten quantitativ zu behandeln versucht hat. Er beschränkt sich aber auf den äußersten Grenzfall der Erscheinung, bei welchem die Kugel die Wasseroberfläche unter einem Winkel von etwa 1° trifft. (Sur le ricochet des projectiles sphèriques à la surface de l'eau. Compt. rendus 97. S. 1278. 1883.)

[2]) Ich hatte mir diese Aufgabe bereits vor 25 Jahren gestellt und bis zu einem gewissen Grade gelöst (Über den Ricochetschuß, Kieler Dissertation 1903. — In dieser Arbeit als „Ric." zitiert). Wenn ich hier *einleitend* die damaligen Hauptresultate kurz wiederhole, so geschieht das deswegen, weil sie im folgenden neu verarbeitet werden und andererseits — da in keiner Zeitschrift veröffentlicht — nicht allgemein genug zugänglich sind.

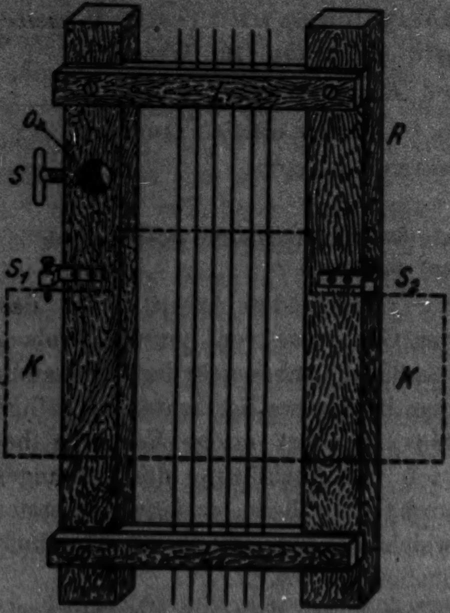


Fig. 1. (Maßstab 1 : 4)

In dieser Weise kann man durch eine Reihe solcher Netze in passenden Abständen die Geschoßbahn im Wasser feststellen. In Fig. 2, Taf. XVIII sind die Messungen von 5 Versuchsreihen (markiert durch die Ziffern 1 bis 5) eingetragen; die Auftreff- und Abprallpunkte sind dabei aus der mittels Papierschirmen bestimmten Luftbahn der Kugel ermittelt. Wie man sieht, arbeitet diese zunächst recht roh erscheinende Methode mit einer ganz überraschenden Genauigkeit.

Auf diese Weise wurden — in jedem Fall aus 5 Einzelkurven — die Daten der Tab. 1 durch graphischen Ausgleich gewonnen. Die Abszissen rechnen vom Auftreffpunkte, die Ordinaten von der Wasseroberfläche bis zum *unteren* Kugelrand; α_1 und α_2 bedeuten den Aufprall- bzw. Abprallwinkel. Die Geschoßbahnen selbst sind für die Versuchsreihen 4, 5, 6, 7, 8 in Fig. 3, Taf. XIX wieder gegeben, jedoch der Übersichtlichkeit wegen ohne Markierung der Versuchspunkte; die eingezeichneten × × stellen die Werte der Tabelle dar.

Tabelle 1[1])

Nummer	Abszissen (cm)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	Abszisse des Abprallpunktes (cm)
	α_1/α_2	Ordinaten des unteren Kugelrandes in Zentimeter																
1	1°0′/1°0′	0	0,07	0,08														12,2
2	1°59/1°55	0	0,14	0,15	0,03													16,1
3	3°1/2°48	0	0,20	0,22	0,08													16,8
4	4°3/3°51	0	0,25	0,37	0,29	0,06												21,1
5	4°56/4°37	0	0,31	0,50	0,51	0,40	0,16											27,5
6	6°3/5°36	0		0,80		1,12		1,20	1,00	0,56								58,3
7	6°29/5°58	0		0,78		1,30		1,58	1,75	1,78	1,70	1,48	1,08	0,38				95,1
8	7°0/—	0		0,92		1,63		2,08	2,41	2,68	2,82	2,86	2,88	2,87	2,84	2,82	2,78	—
9	8°0/—	0		1,08		1,96		2,72	3,42	4,14	4,78	5,38	5,94	6,46	6,98	7,44	7,87	—

---

1) Die Ergebnisse der Tabelle 1 stimmen mit den Angaben E. de Jonquières (a. a. O.) für weit größere Kugeldurchmesser (16 cm gegen 1,1 cm!) in folgenden Punkten recht gut überein:

a) Die Eintauchtiefe wird bei 1° auf *weit* weniger als 2 cm, d. h. auf *weit* weniger als $^1/_8$ des Durchmessers berechnet, während sie bei uns $^1/_{10}$ des Durchmessers beträgt.

b) Als Grenzwinkel des Abprallens werden 6° angegeben, gegen 6°29′ bei uns.

c) Die Abprallwinkel werden stets kleiner als die Aufprallwinkel gefunden, wie es auch bei uns der Fall ist. —

Das Resultat dieser Versuche ist überraschend: die Kugel streift nicht nur die Wasseroberfläche, sondern sie taucht wesentlich unter Wasser und steigt dann doch wieder hoch. Man beachte namentlich die Geschoßbahn Nr. 7 in der Tabelle (in Fig. 3 nicht zu Ende gezeichnet), bei welcher die Kugel nach *vollständigem* Untertauchen und nach Durchmessung einer Wasserbahn von 95 cm (!) Länge das Wasser doch wieder verläßt.

Dieses Ergebnis legte die wenigstens formell berechtigte Frage nahe, ob Abstieg und Aufstieg in irgendeiner Weise miteinander verknüpft sind, derart, daß beim Abstieg Kräfte entwickelt werden, die den Aufstieg bedingen, wie es beim Abprallen der Kugel von einer festen Wand der Fall sein würde. Diese Frage führte zu folgendem Versuch: In die Wasserbahn der Kugel wird ein durch dünnes Ölpapier begrenzter Luftraum von etwa 5 cm Länge so eingeschaltet, daß die Kugel nach Durchlaufung des absteigenden Astes, d. h. wenn die Bewegungsrichtung horizontal geworden ist, das Wasser verläßt, horizontal durch den Luftraum fliegt und dann wieder parallel zur Wasseroberfläche in das Wasser eintritt. Das Ergebnis dieses Versuches ist in Fig. 4, Taf. XIX wiedergegeben: der Luftraum ist ohne Einfluß auf den Wiederaufstieg der Kugel.

2. Die parallel zur freien Grenzfläche eingeschossene Kugel wird zu dieser hingedrängt

Aus der Untersuchung des Ricochetschusses ergibt sich also eine einfachere Erscheinung: die parallel zur freien Wasseroberfläche eingeschossene Kugel steigt hoch. Diese Erscheinung, welche schon in Ric. § 7 am Schluß anhangsweise zum damaligen Hauptproblem untersucht worden ist, soll hier jetzt ausführlicher behandelt werden, d. h. es sollen die Aufstiegskurven für verschiedene Bedingungen experimentell genau bestimmt und dann rechnerisch ausgewertet werden, um so ein Bild von den wirkenden Kräften in Abhängigkeit von Geschwindigkeit und Wassertiefe zu erhalten. Eine hierzu unerläßliche Vorarbeit ist schon durch eine selbständige, in dem hiesigen Institut durchgeführte Untersuchung über die Geschwindigkeitsverluste der Kugel im Wasser vorweg genommen worden.[1]

---

[1] W. Bauer, Das Widerstandgesetz schnell bewegter Kugeln im Wasser, Ann. d. Phys. 80. S. 282. 1926.

Die Anordnung ist aus Fig. 5 ersichtlich. Die Kugel trifft so horizontal wie möglich, wobei kleinere Abweichungen von einigen Bogenminuten durch Anwendung von Papierschirmen und optischen Hilfsmitteln bestimmt wurden, auf die senkrechte, aus dünnem Ölpapier *P* bestehende Grenzfläche des Wassers im Troge *T*, fliegt längs der Wasseroberfläche hin und zeichnet ihre mehr und mehr aufsteigende Bahn (stark überhöht gezeichnet!) in einer Reihe von Bleigittern ab. Das Gewehr ist noch das gleiche wie in Ric., als Geschosse wurden jetzt aber Stahlkugeln von 11,003 mm Durchmesser und 5,42 g Gewicht benutzt, wie sie für Kugellager Verwendung finden. Die durchschnittliche Anfangsgeschwindigkeit betrug 630 m/sec.

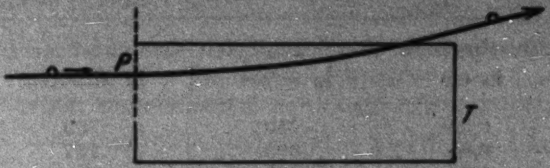


Fig. 5

Die Resultate sind in Fig. 6, Taf. XVIII wiedergegeben, wobei jede Kurve das Mittel aus mehreren Einzelreihen darstellt. Die Meßpunkte, die untereinander gerade so gut übeinstimmen, wie in Fig. 2, sind der Übersichtlichkeit wegen fortgelassen. Die Bahn der Kugel vor dem Einschlag ins Wasser und nach dem Aufstieg aus dem Wasser wird durch Schirme besonders bestimmt, ersteres, um etwaige Abweichungen von der Horizontalrichtung zu erkennen, letzteres zur besonderen Festlegung des Punktes, in welchem die Kugel die Wasseroberfläche wieder verläßt. Als Gesamtresultat ergibt sich, wenn man als „Einschußtiefe“ den Abstand des *unteren* Kugelrandes von der Wasseroberfläche bezeichnet: die Kugel steigt bis zu einer Einschußtiefe von 2,2 cm noch aus dem Wasser heraus, bis 3 cm zeigt sie noch einen kräftigen Anstieg, bei 4,5 cm sind nur in den Originalkurven noch Spuren eines Anstieges bemerkbar.[1])

Außer diesen vollständigen Bahnmessungen bei gleicher Geschwindigkeit wurden noch einfache Ablenkungsversuche mit variierter Geschwindigkeit in folgender Form durchgeführt.

---

[1]) In Ric. § 7 war die Grenze bei 5 cm erreicht, während bei 4,5 cm noch deutlich ein Anstieg hervortrat.

Eine Wasserwand von 8,2 cm Länge in der Schußrichtung und von 18 cm Breite bei 12 cm Höhe, welche durch die Ölpapierwände eines Holzgestells gehalten ist, wird in verschiedener „Einschußtiefe“ mit variierten Geschwindigkeiten in möglichst horizontaler Einschußrichtung durchschossen. Gemessen werden mit Hilfe äußerer Schirmvorrichtungen, unter entsprechenden Korrekturen für die Krümmung der Flugbahn in Luft, die Eintrittsrichtung und die Austrittsrichtung gegenüber der Horizontalen. Die so erhaltenen Winkeldifferenzen sind in Tab. 2 zusammengestellt; sie bestätigen zunächst das Gesamtresultat der Bahnmessungen.

Tabelle 2

„Einschußtiefe“ in cm	Geschwindigkeit in m/sec	Richtungsänderung in Minuten
0,55	440	189
0,65	680	187
1,20	660	39
1,56	580	52
1,67	270	30
2,09	410	21
2,2	280	10
2,35	520	15
2,35	280	12
2,4	570	14
2,5	320	22
2,45	180	13
2,75	350	10
3,0	260	9
3,3	520	8

3. Die parallel zu einer festen Grenze eingeschossene Kugel wird von dieser fortgedrängt

Es ist naheliegend, nach diesen Ergebnissen auch den Einfluß einer festen Wand zu untersuchen, um so mehr, als die klassische Hydrodynamik über diesen Einfluß ganz bestimmte Angaben liefert.

Fig. 7 zeigt die Veruchsanordnung. *T* ist der bereits früher benutzte Wassertrog. *S* ist eine rund 50 cm lange, schwere Eisenbahnschiene, welche auf kleineren Querstücken fest montiert ist. Ihre an sich untere, völlig ebene Fläche von 10 cm Breite ist nach oben gekehrt und genau horizontal eingestellt, ihre vordere Stirnfläche ist unmittelbar an die Papierfläche *P* herangeschoben. Die Wasserhöhe über der Schiene beträgt etwa 10 cm, so daß die freie Wasseroberfläche ohne Einfluß auf die Kugel bleibt. Die Bahn der Kugel wird nur an den Punkten 1 und 2 bestimmt. In 1 dienen hierzu äußere Schirme unter

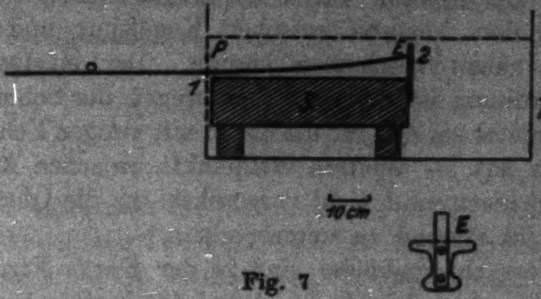


Fig. 7

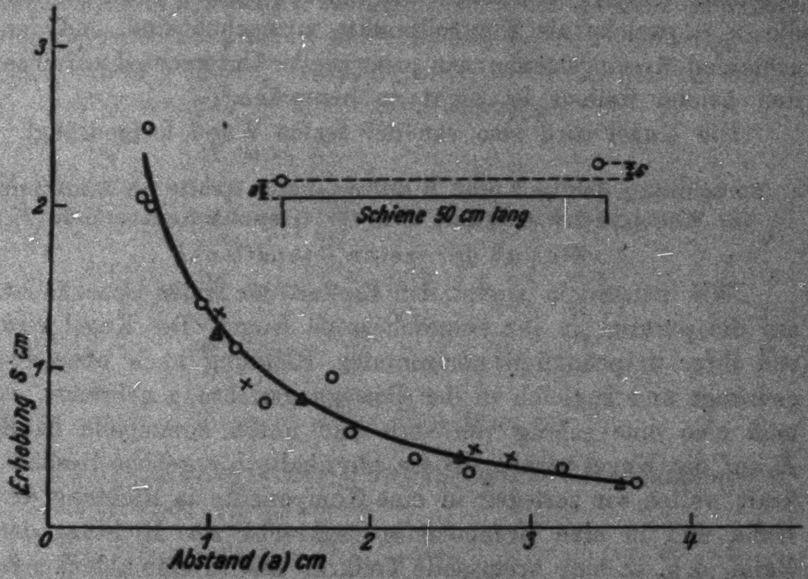


Fig. 8

Benutzung einfacher optischer Hilfsmittel, in 2 wurde zunächst ein 4 cm breiter, 1 cm dicker, fest mit der Schiene verbundener Streifen Schmiedeeisen *E* (vgl. auch die Querschnittszeichnung) verwandt, welcher nicht *zu* kräftige, gut meßbare Eindrücke von der schon stark geschwächten Kugel erhält. Da aber das Bedenken entstand, daß dieser ziemlich breite Streifen selbst auf die Bewegung der Kugel von merklichem Einfluß sein könnte, wurde er zur Kontrolle durch einen kleinen Streifen Messing von 3 mm Breite und 10 mm Dicke (in der Schußrichtung) ersetzt. Wird dieses Messingstückchen nur lose durch zwei leicht durchscherbare Aluminiumbolzen von 2 mm Stärke mit der Schiene verbunden, so ist die Deformation durch die Kugel nicht so groß, daß man nicht den Abstand zwischen Kugelspur und Schienenoberfläche genau bestimmen könnte. Der einzige Nachteil dieser Anordnung ist der, daß man wegen der Schmalheit des Messingstreifens als Ziel für die Kugel mit einigen Fehlversuchen zu rechnen hat. — Weitere Meßpunkte zwischen Anfang und Ende der Schiene sind nicht vorgesehen, um die Oberfläche der Schiene nicht störend zu unterbrechen.

Die Versuchsergebnisse sind in der Kurve Fig. 8 wiedergegeben. Die ○○ beziehen sich auf den breiten Eisenstreifen, die ××, welche als Kontrollpunkte anzusehen sind, auf den schmalen Messingstreifen; ein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Reihen ist nicht zu bemerken.[1]

Die Kugel wird also von der festen Wand fortgedrängt.

4. Berechnung der in 2 und 3 auftretenden Kräfte als Funktion der Kugelgeschwindigkeit und der Grenzflächenabstände

1. Einfluß der freien Grenzfläche

Wir behandeln zuerst den Einfluß der freien Grenzfläche auf die parallel zu ihr eingeschossene Kugel. Die Kugel wird von ihrer ursprünglich horizontalen Richtung nach oben abgedrängt und zugleich in der Bewegungsrichtung gebremst, es muß also eine schräg von vorn und unten kommende Kraft K auf die Kugel wirken. Diese physikalisch gegebene Gesamtkraft wollen wir zerlegen in eine Komponente in Richtung der Bahn und in eine Komponente senkrecht zur Richtung der Bahn, d. h. in eine bremsende Teilkraft und in eine ablenkende Teilkraft, und zwar rein formell, ohne damit die selbständige Realität dieser Kräfte behaupten zu wollen.

Wir führen ein Koordinatensystem xy ein (Fig. 9).

Die x-Achse entspricht der freien Oberfläche, die y-Achse der freien Einschußfläche, welche von der Kugel zur Zeit $t = 0$ in horizontaler Richtung passiert werden möge. Die x- und

---

[1] Die △△ sind berechnete Werte; vgl. S. 734.

y-Koordinaten beziehen sich auf den Kugel*mittelpunkt*. Die Kugelmasse sei m, die Kugelgeschwindigkeit sei v, der Winkel zwischen x-Richtung und Kugelrichtung sei α, im Uhrzeigersinn positiv gerechnet.

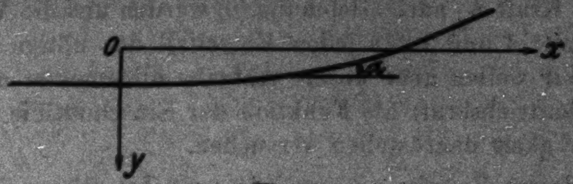


Fig. 9

Wir beschränken die Untersuchung auf die Nähe von $x = 0$, also auf denjenigen Teil der Bahn, wo der Kurvenverlauf noch nahezu horizontal ist. Unter diesen Voraussetzungen entsprechen die Kräfte in Richtung x und y K_x bzw. K_y der bremsenden und der ablenkenden Teilkraft im obigen Sinne; α bleibt sehr klein, α und $\operatorname{tg}\alpha$, sowie v und v_x brauchen nicht unterschieden zu werden.

Wir erhalten so folgende Gleichungen:

$$K_x = m\,\frac{d^2 x}{d t^2} \tag{1}$$

$$K_y = m\,\frac{d^2 y}{d t^2} \tag{2}$$

$$K_y = m\left[\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\cdot\left(\frac{d x}{d t}\right)^2 + \frac{\partial y}{\partial x}\cdot\frac{d^2 x}{d t^2}\right] \tag{3}$$

$$K_y = m\left[\frac{\partial \operatorname{tg}\alpha}{\partial x}\cdot v_x^2 + \operatorname{tg}\alpha\cdot\frac{d^2 x}{d t^2}\right] \tag{4}$$

$$K_y = m\cdot\frac{\partial \alpha}{\partial x}\cdot v^2 + \operatorname{tg}\alpha\cdot m\cdot\frac{d^2 x}{d t^2} \tag{5}$$

Für das untersuchte Gebiet wird der zweite Summand $= 0$[1]), es bleibt also:

$$K_y = m\,\frac{\partial \alpha}{\partial x}\cdot v^2 \tag{6}$$

---

[1] Wendet man diesen Ansatz auf ein großes x an, d. h. auf ein schon merklich schräg nach oben verlaufendes Stück der Kurve, so wird der zweite Summand nicht 0, er erhält aber eine ganz einfache Bedeutung: $\operatorname{tg}\alpha\cdot m\cdot\frac{d^2 x}{d t^2}$ ist in erster Annäherung nichts anderes wie die y-Komponente der in tangentialer Richtung wirkenden Bremskraft, welche bis zu den größten in Betracht kommenden Werten von α (etwa 4°) nicht merklich von $m\,\frac{d^2 x}{d t^2}$ abweicht.

Für die bremsende Kraft K_x können wir einen oberen Grenzwert aus den Bauerschen Widerstandsmessungen (a. a. O.) in unbegrenztem Medium berechnen, z. B. $360 \cdot 10^6$ Dyn für die Geschwindigkeit von 500 m/sec. Für die Berechnung der ablenkenden Kraft K_y nach Gleichung (6) würden uns die Versuche im Abschnitt 1 und 2 für jeden Einzelfall das nötige Material liefern. Wir wollen aber unsere Aufgabe allgemeiner auffassen und die Auftriebskraft als Funktion der Einschußtiefe und der Geschwindigkeit darzustellen versuchen.

Zu diesem Zwecke müssen wir zunächst wissen, wie $\frac{\partial \alpha}{\partial x}$ von diesen beiden Größen abhängt. Wir tragen versuchsweise alle Werte $\frac{\partial \alpha}{\partial x}$, deren Berechnung aus den experimentellen Ergebnissen der Abschnitte 1 und 2 sogleich näher besprochen werden soll, als Ordinaten über der „Einschußtiefe" als Abszisse auf, und berücksichtigen die Verschiedenheit der Geschwindigkeiten nur insofern, als wir zu jedem Punkt $\frac{\partial \alpha}{\partial x}$ den zugehörigen Wert v als Ziffer, in der Einheit 10 m/sec, hinzufügen (vgl. Fig. 10).

Bei der Berechnung der $\frac{\partial \alpha}{\partial x}$ gehen wir entsprechend den obigen Voraussetzungen nur von solchen Bahnpunkten aus, in welchen die Kurve horizontal verläuft, müssen aber natürlich ein endliches und zwar ein verhältnismäßig großes ∂x benutzen.[1] Wir wählen $\partial x = 8{,}2$ cm, um die Versuche der Tab. 2, S. 726 unmittelbar verwenden zu können. Wir haben dann drei Gruppen von Werten:

a) Die Werte, die sich aus Tab. 2 entnehmen lassen (× × in Fig. 10).

b) Die Werte, die aus den Kurven der Fig. 6 als Differenz zwischen dem Bahnwinkel am Anfang und am Ende der ersten 8,2 cm erhalten werden. (○ ○ in Fig. 10.) Der Anfangswert von α ist experimentell möglichst gleich 0 gemacht, kleinere Abweichungen hiervon sind besonders bestimmt und berücksichtigt, der Endwert von α wird den Originalkurven unter passender Überhöhung und entsprechender Umrechnung mittels Spiegelderivator entnommen.

c) Die Werte, die aus den Kurven der Tab. 1 als Differenz zwischen dem Bahnwinkel am tiefsten Punkt der Kurve und dem Bahnwinkel am Ende der vom tiefsten Punkt an rechnenden 8,2 cm-

---

[1] Über die Fehler, die durch die endliche Größe von ∂x entstehen, vgl. Anm. 1, S. 733.

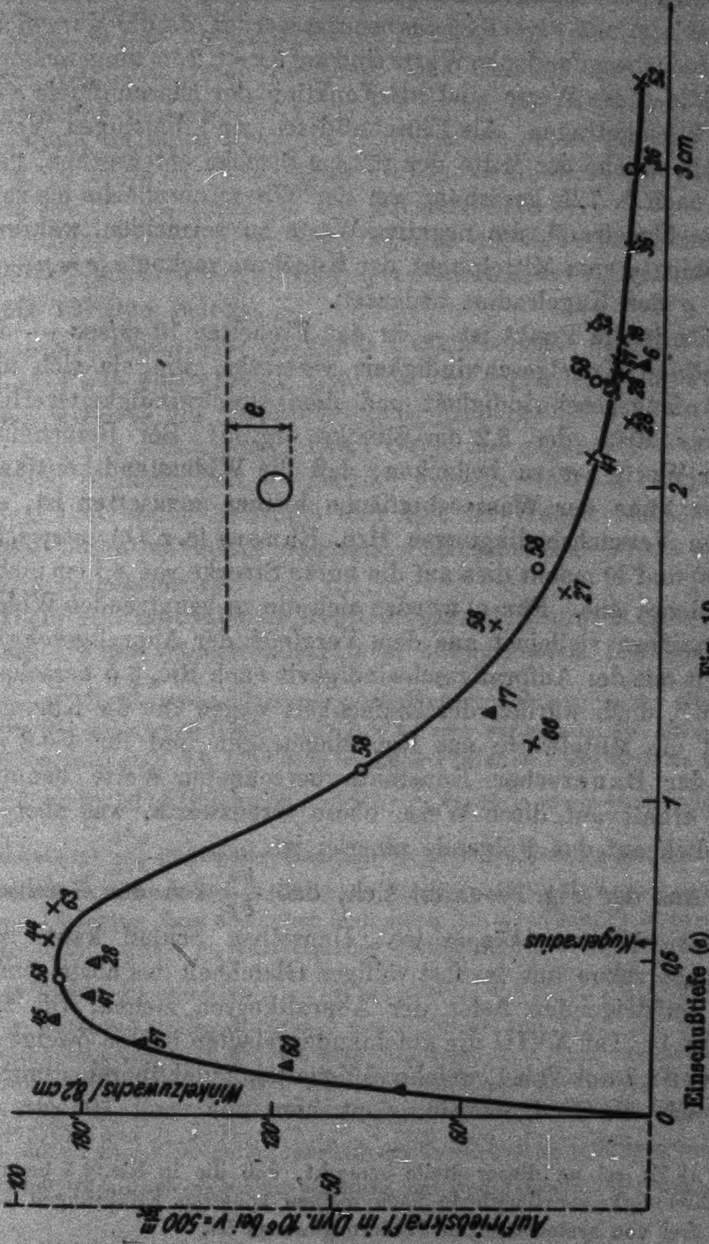


Fig. 10

Strecke erhalten werden (△△ in Fig. 10). Der Anfangswert von α ist hier 0, der Endwert von α wird wie unter b) bestimmt. Bei den ersten beiden Kurven der Tab. 1 muß an Stelle von $\partial x = 8{,}2$ cm, $\partial x = 6{,}1$ cm und $\partial x = 8{,}05$ cm benutzt werden, da die Kurven zu kurz sind; die gefundenen Werte sind auf $\partial x = 8{,}2$ cm umgerechnet.

Alle diese Werte sind als Funktion der Einschußtiefe e in Fig. 10 eingetragen. Als Einschußtiefen sind diejenigen Werte gewählt, welche der Mitte der 8,2 cm-Strecke entsprechen, und zwar nach S. 725 gerechnet von der Wasseroberfläche bis zum *unteren* Kugelrand, um negative Werte zu vermeiden, während das obige y vom Mittelpunkt der Kugel an rechnete ($e = y + \varrho$, wenn ϱ der Kugelradius bedeutet).

Zu jedem Punkt ist — in den Einheiten 10 m/sec — die zugehörige Kugelgeschwindigkeit vermerkt, wie sie sich aus der Anfangsgeschwindigkeit und dem Geschwindigkeitsverlust bis zur Mitte der 8,2 cm-Strecke ergibt. Bei Berechnung dieser Werte ist zu bedenken, daß die Widerstandskonstante in der Nähe der Wasseroberfläche kleiner anzusetzen ist, als es den Versuchsbedingungen Hrn. Bauers (a. a. O.) entspricht. Für a) und b) macht dies auf die kurze Strecke von 4,1 cm nichts Merkliches aus. Für c) würden sich die zu benutzenden Widerstandsziffern vielleicht aus dem Vergleich der Abprallgeschwindigkeit mit der Aufprallgeschwindigkeit nach Ric. § 5 berechnen lassen[1], doch wurden der Einfachheit wegen für die Kurven 1 bis 3 die Mittelwerte aus Ric. eingetragen und für 4—8 die aus der Bauerschen Konstante berechneten Werte benutzt; man erhält auf diese Weise obere Grenzwerte, was aber im Hinblick auf das Folgende einerlei ist.

Aus der Fig. 10 ergibt sich, daß $\frac{\partial \alpha}{\partial x}$ von der Geschwindigkeit *völlig unabhängig* ist. Denselben Schluß kann man übrigens schon aus der fast völligen Gleichheit des absteigenden und aufsteigenden Astes der Abprallkurven ziehen; vgl. z. B. in Fig. 11, Taf. XVIII die aufeinandergelegten beiden Zweige der Kurve Nr. 7 aus Tab. 1, welche völlig miteinander übereinstimmen, obgleich die Endgeschwindigkeit hier nur rund 10 Proz. der

---

[1] Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß die in Ric. § 5 benutzte Geschwindigkeitsmeßmethode nach meinen späteren Erfahrungen nicht ganz frei von systematischen Fehlern gewesen ist.

Anfangsgeschwindigkeit beträgt. Ein kleiner Unterschied höherer Ordnung scheint allerdings doch zu bestehen, da die Abprallwinkel stets etwas kleiner als die Aufprallwinkel sind.

Das $\frac{\partial \alpha}{\partial x}$ der Kurve Fig. 10 gilt also für *alle* Geschwindigkeiten, so daß die auftreibende Kraft K_y für jede Einschußtiefe und für jede Geschwindigkeit ohne weiteres aus der obigen Gleichung (6)[1] berechnet werden kann. Nimmt man eine bestimmte Geschwindigkeit, z. B. 500 m/sec an, so gibt die Kurve Fig. 10 nach der beigefügten zweiten Ordinatenskala unmittelbar die K_y als Funktion der Einschußtiefe an.

Zum Vergleich sei bemerkt, daß die Widerstandskraft bei dieser Geschwindigkeit für unbegrenztes Medium nach Hrn. Bauer $360 \cdot 10^6$ Dyn beträgt.

Wir haben also folgendes Gesamtresultat erhalten:

a) Die auftreibende Kraft ist bei gegebener Einschußtiefe dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional.

b) Die auftreibende Kraft steigt bei gegebener Geschwindigkeit zunächst mit wachsender Einschußtiefe an, erreicht ein Maximum, wenn die Kugel sich *halb* im Wasser befindet, und sinkt darauf bei weiter wachsender Einschußtiefe zuerst schnell, dann langsamer ab.

c) Die auftreibende Kraft erreicht in ihrem Maximalwerte etwa $^1/_4$ der Widerstandskraft in unbegrenztem Medium.

---

[1] Hierbei vernachlässigen wir den zweiten Sumanden der Gleich. (*5*) trotz der merklichen Größe von $\partial x = 8{,}2$ cm, wir müssen also noch untersuchen, wie groß der hierdurch bedingte Fehler ist. Der $\operatorname{tg} \alpha$ des zweiten Summanden ist im Durchschnitt gleich $\frac{\partial \alpha}{2}$, da wir ja von $\alpha = 0$ ausgehen, das Produkt $m \cdot \frac{d^2 x}{d t^2}$ des zweiten Summanden ist im Maximum gleich der Widerstandskraft im unendlichen Medium, welche sich aus den Bauerschen Werten beim Übergang zum absoluten Maßsystem zu $0{,}145 \text{ gcm}^{-1} \cdot v^2$ berechnet. Daraus ergibt sich im Maximum das Verhältnis des zweiten Summanden zum ersten Summanden $\frac{\partial \alpha}{2} \cdot 0{,}145 \text{ gcm}^{-1} \cdot v^2 : m \cdot \frac{\partial \alpha}{8{,}2 \text{ cm}} \cdot v^2 = 0{,}11$. Wir machen also im Maximum einen Fehler von 11%, und zwar gilt diese Maximalzahl für größere Einschußtiefen, d. h. dort, wo das Medium schon als allseitig unendlich betrachtet werden kann, während die Fehler bei kleineren Einschußtiefen wesentlich geringer sind. Alles in allem bleibt die obige Vernachlässigung innerhalb der Versuchsschwankungen von $\frac{\partial \alpha}{\partial x}$, welche prozentual gerechnet ebenfalls mit der Einschußtiefe wachsen.

2. Einfluß der festen Grenzfläche

Die abstoßenden Kräfte der festen Grenzfläche im Abschnitt 3 sind nicht so unmittelbar berechenbar, da wir hier statt der ganzen Bahnkurven nur den Gesamtweg haben, welchen die Kugel senkrecht zur Schiene unter dem Einfluß der abstoßenden Kräfte während ihrer ganzen Flugzeit längs der Schiene zurücklegt.

Wir wollen versuchen, die abstoßende Kraft für eine bestimmte Geschwindigkeit v als Funktion von y, dem Abstand des Kugelmittelpunktes von der festen Grenze, zu berechnen, $K = m \cdot \frac{d^2y}{dt^2} = f(y)$ (Fig. 12). Wir nehmen an, daß die Kräfte wieder v^2 proportional sind, daß also auch hier die Form der Bahnkurve innerhalb des benutzten Geschwindigkeitsbereichs von v unabhängig ist. Die gemessenen s gelten dann auch für die konstante Geschwindigkeit v, die man sich ja durch eine äußere Einwirkung auf die Kugel aufrecht erhalten denken könnte. Wir wollen, um einen bestimmten Zahlenwert zu haben, v wieder gleich 500 m/sec setzen, wodurch wir eine Flugzeit längs der Schiene von 0,001 sec erhalten.

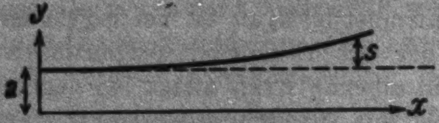


Fig. 12

$f(y)$ hat jetzt die Bedingung zu erfüllen, daß die Kugel für jedes gegebene a (vgl. auch Fig. 8) das gemessene s innerhalb 0,001 sec zurückgelegt.

Wir geben $f(y)$ versuchsweise verschiedene Formen und prüfen die Brauchbarkeit von $f(y)$, indem wir die betreffenden s in eine Anzahl von Abschnitten, z. B. 5, zerlegen, für jeden Abschnitt aus $f(y)$ die Flugzeit berechnen und die Summe der so erhaltenen Teilzeiten mit 0,001 sec vergleichen. Hierbei hat sich der Ansatz $\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{1}{m} \cdot f(y) = \frac{1{,}87 \cdot 10^6\,\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{sec}^{-2}}{y - \varrho}$ als mit den Versuchswerten verträglich erwiesen, wie aus der Lage der berechneten Punkte △△ in Fig. 8 hervorgeht; ϱ bedeutet hierbei den Radius der Kugel, $y - \varrho$ also den Abstand des unteren Kugelrandes von der festen Grenzfläche. Es ist damit natürlich nicht gesagt, daß $f(y)$ in dieser Form eine theoretische Bedeutung besitzt, der so geprüfte Ansatz genügt aber zur Berechnung der gesuchten Kräfte. Für $y - \varrho = 1$ cm erhält man $K = 5{,}42 \cdot 1{,}87 \cdot 10^6$ Dyn $= 10 \cdot 10^6$ Dyn.

3. Vergleich der freien und der festen Grenzfläche

Es ist von Interesse, die Abstoßungskräfte der festen Grenzfläche mit den Anziehungskräften der freien Oberfläche für gleiche Mittelpunktsabstände y zu vergleichen. Erstere sind dabei der vorstehenden Formel, letztere der Originalkurve von Fig. 10 zu entnehmen. Dabei ist im letzteren Falle zu berücksichtigen, daß $y - \varrho$ der Formel dem Abstand des *oberen* Kugelrandes von der Wasseroberfläche, also $e - 2\varrho$ entspricht; so sind z. B. die Formelwerte für $y - \varrho = 2$ cm mit der Auftriebskraft der Fig. 10 für die Abszisse $e = 3{,}1$ zu vergleichen, da $2\varrho = 1{,}1$ cm ist. Man erhält folgende Tabelle:

Tabelle 3

$y - \varrho$ in cm	Kraft in 10^6 Dyn	
	freie Grenzfläche	feste Grenzfläche
0,5	− 21	+ 20
1,0	− 10	+ 10
1,5	− 6,5	+ 6,7
2,0	− 4,5	+ 5

Die Wirkungen der freien und der festen Grenzflächen stimmen also — bei entgegengesetzter Richtung — in ihren Absolutgrößen und in ihrer Abhängigkeit vom Abstand miteinander überein. Die überraschende Güte der Übeinstimmung ist dabei insofern ein bloßer Zufall, als man die Kurven der Figg. 10 und 8 innerhalb der Versuchsschwankungen auch etwas anders hätte legen können.

Da eine so weitgehende Übereinstimmung reell sein muß, so ist damit auch die obige Annahme gerechtfertigt, nach welcher die Kraftwirkung der festen Grenzfläche ebenfalls dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional sein sollte. Übrigens würde auch ohne das die Zulässigkeit dieser Annahme kaum zweifelhaft sein, da die experimentell untersuchten Kräfte dieser Art, nämlich der Gesamtwiderstand der Kugel nach Hrn. **Bauer** (a. a. O.), sowie unsere Anziehung der Kugel durch eine freie Oberfläche, und auch die von der klassischen Hydrodynamik berechneten Widerstandskräfte ebenfalls alle dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional sind.

5. Hydrodynamische Bemerkungen zu den Versuchsergebnissen

Unsere Versuche haben zwei bisher noch nicht bekannte hydrodynamische Erscheinungen ergeben: die parallel zu einer Grenzfläche sich bewegende Kugel wird „angezogen“, wenn diese Grenzfläche frei ist, und wird „abgestoßen“, wenn diese Grenzfläche fest ist. Die erstere Erscheinung ist ganz neuartig, die zweite Erscheinung erinnert zunächst an die bekannte hydrodynamische Wirkung einer festen Wand auf eine Kugel, ist aber gleichfalls etwas Neues, da es sich dort im Gegensatz zu unseren Versuchen um eine Anziehung handelt.¹)

Es fragt sich jetzt, ob die gefundenen Erscheinungen bei Idealisierung der Flüssigkeit mit den mathematischen Hilfsmitteln der klassischen Hydrodynamik zu behandeln sind. Dies ist nicht der Fall, da die benutzten Geschwindigkeiten so groß sind, daß die Voraussetzungen der klassischen Hydrodynamik durchbrochen werden. Es bildet sich nämlich unter dem Einfluß dieser hohen Geschwindigkeiten hinter der Kugel ein *Hohlraum* mit dem Druck $p = 0$, wie ich dies in der hier unmittelbar vorhergehenden Annalenarbeit²) experimentell und theoretisch näher behandelt habe. Eine mathematische Theorie dieses hydrodynamischen Sondergebietes liegt leider bisher nicht vor, so lohnend eine solche auch bei der theoretischen und praktischen Wichtigkeit dieser Erscheinungen sein würde.

Dagegen liefern uns die Versuchsergebnisse von Ann. I wenigstens einen ersten Einblick in die Wechselwirkungen zwischen Kugel und Wasser, die bei Hohlraumbildungen auftreten. Fig. 13 stellt im Anschluß an Fig. 8 der Ann. I das

---

1) Die Verwandtschaft mit der neuerdings von Hrn. Liebster (Ann. d. Phys. 82. S. 541. 1927) experimentell untersuchten Abstoßung einer Kugel von einer festen Wand ist eine rein äußerliche, da es sich dort um sehr langsame Bewegungen in reibender Flüssigkeit handelt, bei welchen die für unsere Versuche charakteristischen Hohlraumbildungen nicht in Frage kommen.

2) Die Bewegungserscheinungen des Wassers beim Durchgang schnell bewegter Kugeln. Ann. d. Phys. 84. S. 697. 1927; im folgenden als Ann. I zitiert.

absolute Strömungsbild für den Durchgang einer schnell bewegten Kugel durch das Wasser dar, nämlich dasjenige Bild, welches für jedes Wasserteilchen in der Umgebung der Kugel die augenblickliche Richtung und Größe der Geschwindigkeit absolut, d. h. bezogen auf die ursprüngliche Ruhelage des Wassers wiedergibt.[1]) Wie man sieht, schleudert die Kugel das ursprünglich ruhende Wasser radial auseinander, *muß also selbst auch entsprechende entgegengesetzt gerichtete Kräfte erleiden.* Nimmt man nun auf der oberen Seite der Kugelbahn einen Teil der in Bewegung zu setzenden Wassermassen fort, so werden hier die gegenseitigen Kraftwirkungen geringer als auf der unteren Seite, d. h. die Kugel wird zu der freien Oberfläche hingetrieben. Die Verringerung der radialen Widerstandskräfte an der freien Grenze erkennt man aus der Aufnahme 9, Taf. XVI der Ann. I an der erheblichen Erweiterung

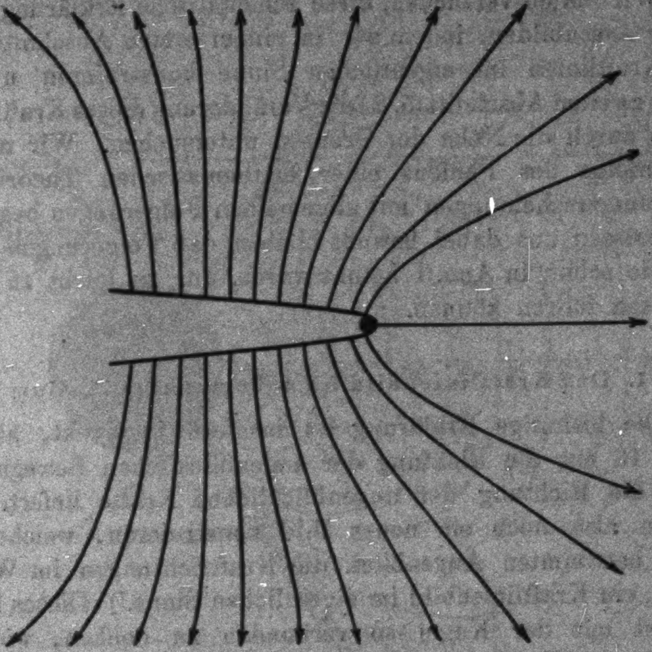


Fig. 13

---

[1]) Die an der Kugel ansetzende Stromlinie ist im Vergleich zu den übrigen Stromlinien als Zwischenlinie gezeichnet.

des ganzen Hohlraummantels nach der oberen Seite hin; außerdem zeigt die Krümmung des Einschußkegels deutlich das Hochsteigen der Kugel. Ganz analog kann man durch Vermehrung der Massen auf einer Seite der Schußbahn die dort wirkenden Kräfte und Gegenkräfte verstärken und so die Fortdrängung der Kugel durch die feste Wand verständlich machen.

Wir wollen versuchen, diese schematische Erklärung etwas weiter auszubilden, indem wir in einem ersten Abschnitt (5. 1.) die Kraftlinien im eigentlichen Sinne konstruieren und in einem zweiten Abschnitt (5. 2.) die Veränderung dieses Kraftlinienbildes durch die Nähe der Grenzen untersuchen. Wir müssen uns infolge des Fehlens einer mathematischen Theorie der Hohlraumerscheinungen mit allgemeinen Folgerungen begnügen und müssen uns dabei bewußt bleiben, daß Folgerungen dieser Art, wie schon in Ann. I betont wurde, nur zu leicht zu Trugschlüssen führen können.

1. Das Kraftlinienbild im unbegrenzten Medium

Die bisherige Erklärung ist insofern inkorrekt, als die Figur 13 nur die Richtung der augenblicklichen Bewegungen, nicht die Richtung der augenblicklichen Kräfte liefert. Wir müssen also noch ein neues Bild konstruieren, welches für einen bestimmten Augenblick die Kraftrichtungen im Wasser angibt, ein Kraftlinienbild im eigentlichen Sinne.[1] Dieses Kraftfeld ist mit der Kugel so verbunden zu denken, wie das magnetische Kraftfeld mit dem Magnetpol. Sie trägt es bei ihrer Bewegung durch das Wasser mit sich von Ort zu Ort, oder richtiger gesagt, sie erzeugt es bei ihrer Bewegung unter Aussendung von Druckwellen ständig von neuem.

Wenn wir uns zunächst die Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse so gegeben denken, daß nach Ann. I, Abschnitt 4. 1.

---

[1] Eine gewisse Verwandtschaft besteht natürlich zwischen diesen beiden Bildern, Hr. **Ahlborn** betont in seinen schönen Strömungsversuchen diese Verwandtschaft aber zu stark, wenn er die absoluten Strömungslinien direkt als Kraftlinien bezeichnet. (Die Widerstandsvorgänge im Wasser an Platten und Schiffskörpern. Jahrb. d. schiffbautechnischen Gesellschaft 20. S. 882. 1919).

kein Hohlraum entstehen kann, so ergibt sich dieses Bild unschwer aus der klassischen Hydrodynamik. Wir berechnen zu diesem Zwecke für jeden Punkt die relative Geschwindigkeit des Wassers gegen die Kugel, berechnen daraus nach der Bernoullischen Gleichung den für jeden Punkt in diesem Moment geltenden Druck und legen so die Kurven gleichen Druckes in der Umgebung der Kugel fest (vgl. Fig. 14). Denken wir nun zu diesen Kurven die senkrecht auf ihnen stehenden Schnittlinien gezogen, wie es in einigen Fällen durchgeführt

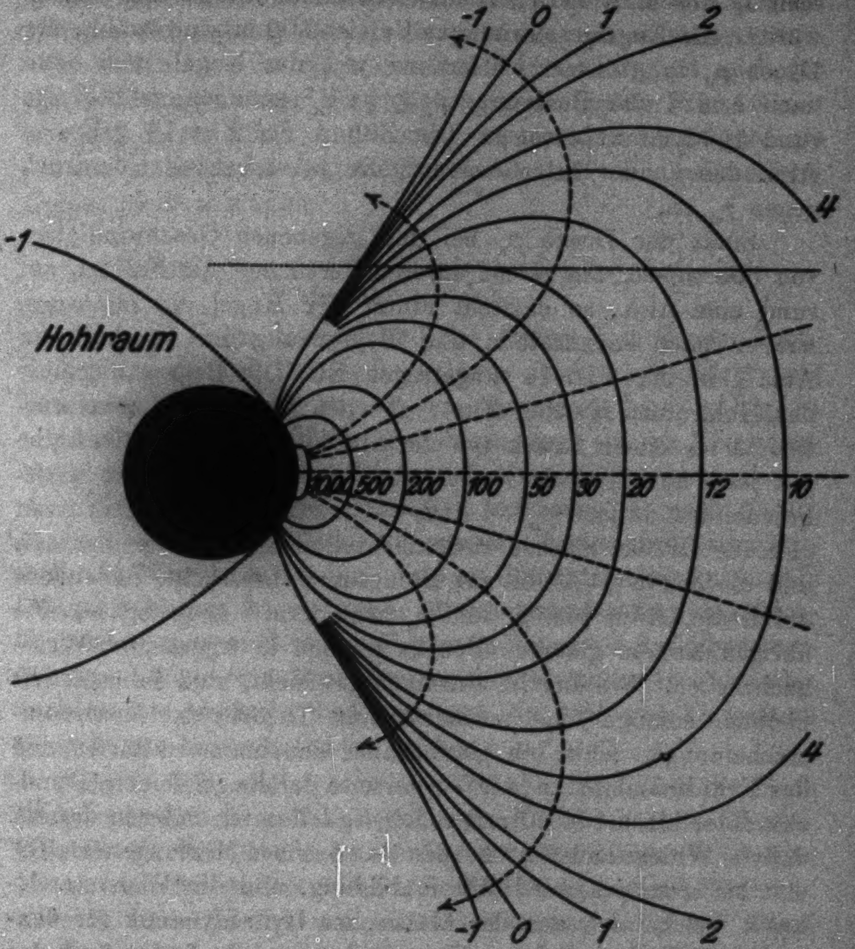


Fig. 14

ist, so erhalten wir das Kraftlinienbild im Wasser, das die Kugel bei ihrer Bewegung vor sich herträgt.[1])

Die Konstruktion ist nur für denjenigen Teil der Kugelfläche durchgeführt, welcher auch bei Hohlraumbildung (vgl. Ann. I, Abschnitt 4. 1.) mit dem Wasser in Berührung bleiben würde. Als Kugelgeschwindigkeit v_n ist 500 m/sec gewählt, der Druck p_n in größerer Entfernung von der Kugel muß dann nach Ann. I der Bedingung $p_n \geqq \frac{5}{8}\gamma v_n^2$ genügen, müßte also rund 1560 Atm. betragen. Die Ziffern der Fig. 14 geben in Atm. den an der betreffenden Stelle herrschenden Überdruck gegen p_n an.

Sinkt der Druck p_n bei der gegebenen Geschwindigkeit von 500 m/sec, wie es bei unseren Versuchen der Fall ist, auf rund eine Atm., so entsteht hinter der Kugel ein *Hohlraum*, wie er nach Ansatzstelle und Begrenzung im Anschluß an Ann. I in der Fig. 14 eingetragen ist. Die Begrenzungslinie des Hohlraums ist eine Kurve gleichen Drucks und zwar entspricht sie einem Druck von der absoluten Größe 0. Dasselbe gilt jetzt auch von der äußersten Kurve „— 1“ unserers Kraftlinienbildes, da jetzt $p_n - 1$ Atm. $= 0$ wird. Diese beiden Kurven gleichen Drucks müssen zusammenfallen und zwar in der Art, daß die Kurve „— 1“ bis zur Hohlraumgrenze rückt, da letztere durch die Größe von p_n und v_n nach Ann. I festgelegt ist. Die übrigen Kurven gleichen Drucks müssen in irgendeiner Weise nachrücken. Wie dies im einzelnen geschieht, muß dahingestellt bleiben, solange eine mathematische Theorie der Hohlraumerscheinungen fehlt, ich glaube aber annehmen zu dürfen, daß das Kraftlinienbild an der Vorderseite der Kugel seinen Grundcharakter hierbei behält. Dies folgere ich unter anderem daraus, daß die Widerstandskraft bei den **Bauer**schen Messungen (a. a. O.), d. h. bei ausgeprägter Hohlraumbildung, und die Widerstandskraft, welche sich aus der klassischen Hydrodynamik für denjenigen Teil der vorderen Kugelfläche berechnet, der auch bei der Hohlraumbildung mit dem Wasser in Berührung bleibt, nicht allzusehr voneinander abweichen. Für $v_n = 500$ m/sec erhält man z. B. die Werte $360 \cdot 10^6$ bzw. $265 \cdot 10^6$ Dyn. Das Überwiegen der ersten Ziffer erklärt sich z. T. sicher daraus, daß die Ziffer ja für eine nicht ideale Flüssigkeit gefunden ist, z. T. wahrscheinlich daraus, daß die Kurven gleichen Drucks bei der Hohlraumbildung auseinanderrücken. Wir wollen also im folgenden das Bild der Fig. 14 auch für die Erklärung unserer Versuche zugrunde legen. Wir können uns mit dieser rohen Annäherung um so mehr begnügen, als die nachstehenden Ausführungen sowieso auf rein qualitativem Gebiet bleiben müssen.

---

[1]) Von einer etwaigen „Verzerrung“ des Feldes durch „überlagerte Druckdifferenzen, die von der Geschwindigkeits- und Richtungsänderung der Teilchen herrühren“, wollen wir hier absehen. Vgl. F. W. **Lanchester**, Aerodynamik Bd. I, §§ 60 und 118, Teubner 1909.

2. Die Änderung des Kraftlinienbildes durch die Nähe der Grenzflächen

Unsere Frage lautet nun: wie ändert sich dieses Kraftfeld, wenn ein Teil des Mediums längs einer der Kugelrichtung parallelen Grenzebene, wie sie als gestrichelte Linie in Fig. 14 angedeutet ist, durch Luft bzw. durch einen starren Körper ersetzt wird?[1]) Die berechneten Kräfte werden hierbei eine Änderung in doppelter Beziehung erfahren, a) nach *Größe*, b) nach *Richtung*. Beide Änderungen bilden selbstverständlich in Wirklichkeit eine einzige Gesamterscheinung, jede Größenänderung ist mit einer Richtungsänderung, jede Richtungsänderung mit einer Größenänderung untrennbar verbunden. Wenn wir diese Änderungen trotzdem im folgenden trennen, so geschieht dies nur, um den logischen Gedankengang klarer hervortreten zu lassen.

Zu a) Wir wollen uns den Ersatz des Wassers durch Luft zunächst als *plötzlich* eingetreten denken. Alle Wasserteilchen an der Oberfläche werden dann von ihrem bisherigen Druck entlastet, entlasten dadurch die nächst tieferen Schichten usw., d. h. es pflanzt sich eine Verdünnungswelle zur Kugel hin fort. Infolgedessen überwiegt jetzt der Druck auf die untere Kugelhälfte und die Kugel steigt hoch. Ähnliches tritt auch ein, wenn die Kugel sich *dauernd* längs einer freien Grenzfläche hin bewegt. Die Kugel sendet bei ihrer Vorwärtsbewegung fortwährend Druckwellen aus, um in jedem Augenblick das ihr zukommende Kraftfeld in ihrer Umgebung wieder aufzubauen. Gelangen diese Druckwellen, die im unbegrenzten Medium ins Unendliche laufen würden, an die freie Oberfläche, so findet hier eine Entlastung statt, die als Verdünnungswelle zur Kugel zurückgelangt. Als Dauerzustand stellt sich so ein geringerer Druck auf der oberen Hälfte der Kugelvorderfläche ein, als auf der unteren Hälfte, d. h. die Kugel wird zu der freien Grenze hingedrängt.[1])

---

[1]) Bei Beantwortung dieser Frage müssen wir, wie hier noch einmal betont sein mag, im Auge behalten, daß die Äquatorialgegend und die Hinterkalotte der Kugel durch den Hohlraum jeder äußeren Einwirkung entzogen ist, wodurch z. B. die Wirkung der festen Wand auf die Kugel eine ganz andere wird, wie in der klassischen Hydrodynamik.

Nimmt man statt der freien Grenze eine feste Grenze, so wird statt der Verdünnungswelle eine Verdichtungswelle zur Kugel zurückgelangen, so daß sich als Dauerzustand ein höherer Druck auf der oberen Kugelseite der Fig. 14 herstellt, der die Kugel von der festen Grenze fortdrängt. Die Abstoßungskraft ist dann für gleiche Grenzentfernungen absolut genommen gleich der Anziehungskraft, wie es den Versuchsresultaten entspricht.

Diese Erklärung verlangt, daß die Verdünnungs- und Verdichtungswellen bei ihrer „Reflexion" längs der Kraftlinien zur Kugeloberfläche zurückwandern. Dies scheint mir tatsächlich daraus zu folgen, daß die Teilchen längs der ganzen Kraftlinie in einem besonderen vektoriellen Zusammenhang miteinander stehen, indem jedes Teilchen das nächste Teilchen in bestimmter Richtung beschleunigt, müßte aber noch bewiesen werden. Außerdem tritt noch eine besondere zeitliche Komplikation auf. Die Kugel macht ihrerseits während der Zeit, in welcher die Wellen von der Grenzfläche zu ihr zurückgelangen, einen merklichen Weg. Die hierdurch hervorgerufene Änderung des

---

1) Nach dieser Erklärung bzw. als unmittelbare Konsequenz unserer Versuche über die Wirkung einer parallelen freien Oberfläche müßte eine wesentliche Verringerung des Widerstandes zu beobachten sein, wenn sich die Kugel in *senkrechter* Richtung einer freien Oberfläche nähert. Diese Folgerung widerspricht nicht den Bauerschen Versuchen (Anm. 1, S. 724), wenn man die von ihm gefundene Extraänderung des Widerstandes ($e - \varrho$; S. 240 der Bauerschen Arbeit) nicht nur als Eindringungswiderstand auffaßt, sondern als Differenz zwischen der Widerstandsvermehrung beim Eindringen und der Widerstandsverminderung beim Austritt. Experimentell ist diese Folgerung sehr schwer zu prüfen, da dies Geschwindigkeitsmessungen *innerhalb* des Wassers verlangen würde.

ganzen Vorgangs wird um so größer, je höher die Kugelgeschwindigkeit ist, und führt zu einer völligen Änderung der ganzen Erscheinung, wenn die Kugel die Schallgeschwindigkeit erreicht oder überschreitet.

Zu b) Bei der *freien* Grenzfläche sinkt nach Fig. 14 an derjenigen Stelle, wo die Überdruckkurve „20" die punktiert gezeichnete freie Grenzfläche berührt, der Überdruck auf 0, alle Kurven gleichen Drucks müssen also nach unten rücken. Dadurch verschiebt sich der Druckmittelpunkt auf der Kugel und die Richtung des Gesamtwiderstandes senkt sich schräg nach vorn, d. h. der Gesamtwiderstand hat eine nach oben gerichtete Komponente im Sinne der Versuchsergebnisse erhalten.

Bei der *festen* Grenzfläche wächst der Druck an irgendeinem Aufpunkt nach einem bekannten Schema so, als ob außer der gegebenen Kugel noch eine zweite, ihrem Spiegelbild entsprechende Kugel sich durch das Wasser bewegte. Abgesehen von sehr großer Nähe der Kugeln, wo man nicht mehr mit einfacher Superposition der Druckfelder arbeiten darf, müssen sich die Drucke summieren, unmittelbar an der Wand also verdoppeln. Alle Kurven gleichen Drucks rücken demgemäß in Fig. 14 nach oben, wenn die punktierte Linie der Fig. 14 jetzt als feste Grenze aufgefaßt wird. Dadurch verschiebt sich der Druckmittelpunkt auf der Kugel und die Richtung des Gesamtwiderstandes hebt sich schräg nach vorn, d. h. der Gesamtwiderstand hat eine senkrecht nach unten gerichtete Komponente im Sinne der Versuchsergebnisse erhalten.

Die Ursache, aus welcher die experimentell gefundene Gleichheit in der Wirkung der freien und der festen Grenze hervorgeht, erklärt sich hierbei vielleicht durch folgende Überlegung: ein Aufpunkt in der Nähe der Grenze habe ursprünglich den Druck 10 Atm.; bei freier Grenze sinkt dieser Druck auf eine Atm., bei fester Grenze steigt dieser Druck auf 20 Atm., der Unterschied gegen den ursprünglichen Zustand ist also in beiden Fällen praktisch der gleiche. —

Eine wirkliche Lösung der beiden von mir gefundenen hydrodynamischen Erscheinungen ist nur aus einer grundlegenden Behandlung des ganzen Fragenkomplexes zu erwarten. Ich hoffe aber doch, einige qualitative Gesichtspunkte zu ihrem Verständnis beigetragen zu haben. —

6. Einige Schießversuche an Bleiplatten

Zum Schlusse möchte ich noch auf Erscheinungen hinweisen, welche man beim Durchschießen von Bleiplatten erhält, und welche einen rohen, aber doch recht anschaulichen Beitrag zu unseren Fragen liefern (Fig. 15). Die Kugel schlägt in die hier als 3,1 mm dick gewählte Bleiplatte ein Loch von erheblich größerem Durchmesser $2\,R$, als sie selbst besitzt (14,6 mm[1]) gegenüber 11,0 mm), und spritzt das Blei in der experimentell festgestellten Art der Zeichnung als kleine Partikelchen schräg nach hinten und schräg nach vorn, wobei die nach hinten geschleuderten Mengen nach Wägungsversuchen angenähert dem Differenzring zwischen Lochquerschnitt und Kugelquerschnitt entsprechen. Die Kugel übt also auf das Blei rings um sich herum radial nach außen gerichtete Kraftkomponenten aus und muß selbst radial nach innen gerichtete Kraftkomponenten erleiden. Legt man nun die Schußlinie so nahe an die Bleigrenze, daß der Abstand zwischen Kugelmittelpunkt und freier Grenze kleiner als R wird, so tritt an

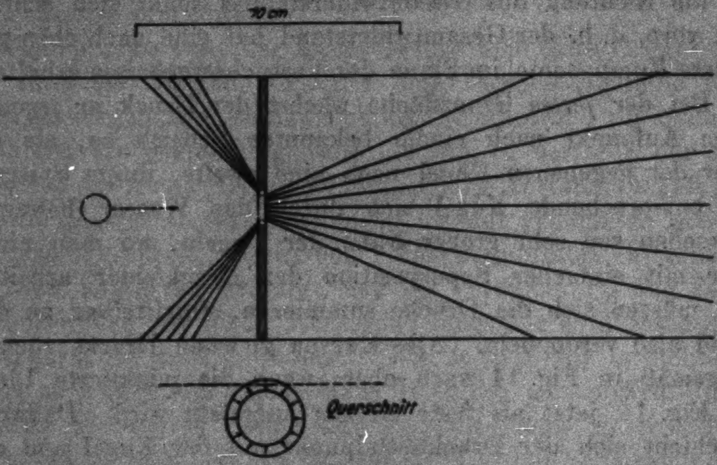


Fig. 15

---

[1] Vgl. auch Ric, S. 88 ff. Die Zahlenwerte fallen bei diesen Versuchen je nach der Härte des Bleis verschieden aus, das Ergebnis ist aber qualitativ stets das gleiche. Vielleicht spielt auch das verschiedene Material der Kugeln, früher Messing, jetzt Stahl, eine Rolle.

dieser Seite ein Ausfall an radial nach innen gerichteten Gegenkräften ein, d. h. die Kugel wird zur freien Grenze hingedrängt, wie dies aus der kleinen Nebenfigur unmittelbar folgt und auch durch Versuche leicht bestätigt werden konnte.

Zusammenfassung

1. Eine Kugel großer Geschwindigkeit, die unter flachem Winkel auf eine Wasseroberfläche geschossen wird, „prallt ab". Die Bahnen der Kugel im Wasser werden als Funktion des Aufprallwinkels experimentell festgestellt. — Die Versuchsergebnisse scheinen, nach einem Vergleich mit artilleristischen Angaben, vom Durchmesser der Kugel zwischen 1,1 cm und 16 cm unabhängig zu sein.

2. Eine Kugel großer Geschwindigkeit, die im Wasser parallel einer *freien* Oberfläche hinfliegt, wird zu der Oberfläche hingedrängt. Die Bahnen der Kugel werden als Funktion des Abstandes zwischen Kugel und Grenzfläche, zum Teil unter Variation der Geschwindigkeit, experimentell festgestellt.

3. Eine Kugel großer Geschwindigkeit, die im Wasser parallel einer *festen* Grenzfläche hinfliegt, wird von dieser Grenzfläche abgedrängt. Die Größe der Abdrängung wird als Funktion des Abstandes zwischen Kugel und Grenzfläche experimentell festgestellt.

4. Die von der *freien* Grenzfläche ausgehende Kraft wird als Funktion der Geschwindigkeit und des Abstandes aus dem Versuchsmaterial berechnet. Die Kraft ist dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional. Die Kraft steigt zunächst mit wachsender „Einschußtiefe", erreicht bei halbem Eintauchen der Kugel ein Maximum und sinkt mit weiter wachsender „Einschußtiefe" erst schnell, dann langsam ab. — Die Bahn der Kugel im Wasser ist von der Größe der Geschwindigkeit unabhängig.

5. Die von der *festen* Grenzfläche ausgehende Kraft wird als Funktion der Geschwindigkeit und des Abstandes aus dem Versuchsmaterial berechnet. Die Kraft ist dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional. Die Kraft ist umgekehrt proportional zu $a - \varrho$, wo a den Abstand des Kugelmittelpunktes von der Grenze und ϱ den Radius der Kugel bedeutet.

6. Die Kräfte, welche von der freien und von der festen Grenzfläche ausgehen, sind nach den Versuchsergebnissen bei gleicher Lage der Kugel zur Grenzfläche absolut genommen einander gleich.

7. Es wird versucht, die erhaltenen Resultate wenigstens in ihren Grundzügen theoretisch zu verstehen. —

Zum Schlusse möchte ich auch hier Frl. cand. phys. M. **Petter** für ihre Hilfe bei den Auswertungen und Berechnungen, sowie Hrn. Dipl.-Ing. G. **Küßner** für seine Hilfe bei den hydrodynamischen Überlegungen meinen besten Dank aussprechen.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im August 1927.

(Eingegangen 4. September 1927)

---

3. *Röntgenographische und elektrische Untersuchung des Systems Palladium–Wasserstoff;*

von J. O. Linde und G. Borelius

(Hierzu Tafel XX)

---

1. Einleitung

Ordnet man die auf ihr Lösungsvermögen für Wasserstoff näher untersuchten Metalle nach dem Lösungsvermögen bei z. B. 1000° und Atmosphärendruck, bekommt man, wie besonders durch die Messungen von **Sieverts**[1]) und seinen Mitarbeitern bekannt ist, die Reihe Pt Cu Fe Ni Pd Vd Ta Ti Zr Th Ce. Die Temperatur und Druckabhängigkeit ist eine solche, daß diese Reihenfolge auch bei anderen Temperaturen und Drucken im wesentlichen beibehalten wird. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit im Beginn der Reihe bei Pt stark ab. Wenn man in der Reihe fortschreitet, wird diese Abnahme immer kleiner und von Pd an hat man eine Zunahme der Löslichkeit mit abnehmender Temperatur.[2]) Bei den meisten dieser Metalle kennt man Hydride oder jedenfalls Phasen mit einer Zahl von Wasserstoffatomen von derselben Größenordnung wie die der Metallatome. Erst von Pd an hat man den Übergang von gewöhnlichen Lösungen in Hydriden durch Drucksteigerung oder Temperatursenkung experimentell hervorrufen und verfolgen können. Bei Pd geschieht dieser Übergang in experimentell besonders leicht zugänglichen Druck- und Temperaturgebieten. Das System Palladium–Wasserstoff ist deshalb gut geeignet als Beispiel für das Studium solcher Übergänge. Es ist auch der Gegenstand einer großen Zahl von Untersuchungen gewesen. Wir kennen etwa 80 Untersuchungen der Löslichkeit oder der physikalischen Eigenschaften des Systems. Für die Zeit 1834—1900 hat

---

[1]) A. **Sieverts** u. a., Zahlreiche Arbeiten aus den Jahren 1907 bis 1915 und nach 1925.

[2]) G. **Borelius**, Ann. d. Phys. 83. S. 121. 1927.

Bose[1]) und für die Zeit 1900—1921 **McKeehan**[2]) ausführliche Literaturübersichten gegeben. Eine umfassende Zusammenstellung von Versuchsresultaten findet man weiter in **Gmelins** Handbuch der anorganischen Chemie.[3])

Unsere Untersuchung steht in nahem Zusammenhange mit anderen Untersuchungen im hiesigen Institute teils über Wasserstoff in Metallen, teils über die Atomverteilung in Mischkristallen. Sie wurde schon im Jahre 1925 begonnen und gewisse Teile der experimentellen Untersuchung waren schon abgeschlossen, als die im folgenden oft zitierten neuen Arbeiten von **Lambert** und **Gates**, **Gillespie** und **Hall** u. a. uns bekannt wurden. Wir haben somit leider die von diesen Autoren gewonnenen Erfahrungen nicht bei der Planierung unserer Versuche voll ausnützen können.

2. Diskussion früherer Resultate betreffend die Aufnahme von Wasserstoff aus der Gasphase

Ehe wir auf die eigenen Messungen eingehen, wollen wir eine kritische Übersicht der Resultate früherer Untersuchungen geben. Die kritischen Gesichtspunkte sind dabei teilweise durch die eigenen Untersuchungen gewonnen.

Die von vielen Forschern gesammelten allgemeinen Erfahrungen über den Zusammenhang bei konstanter Temperatur zwischen Wasserstoffkonzentration c im Palladium und äußerem Wasserstoffdruck p können mit Hilfe der Fig. 1 dargestellt werden.

Bei sehr kleinen Konzentrationen unter etwa 0,01 Atome H auf ein Atom Pd gilt, wie **Hoitsema**[4]) und später ausführlicher **Sieverts**[5]) gezeigt haben, jedenfalls bei hohen Temperaturen die Formel

$$c = \text{Konstant} \cdot p^{1/2}.$$

Bei etwas höheren Konzentrationen treten Abweichungen von dieser Formel hervor, die, wie **Sieverts** findet, durch Hinzufügung eines Gliedes Konstant · p angenähert berücksichtigt werden können.

---

[1]) E. **Bose**, Ztschr. f. phys. Chem. **34**. S. 701. 1900.

[2]) L. W. **McKeehan**, Phys. Rev. **21**. S. 334. 1923.

[3]) **Gmelins** Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl. Systemnummer 2. 1927.

[4]) C. **Hoitsema**, Ztschr. f. physik. Chem. **17**. S. 25. 1895.

[5]) A. **Sieverts**, Ztschr. f. physik. Chem. **88**. S. 451. 1914.

Bei noch größeren Konzentrationen wird die Form der Isotherme im p-c-Diagramme von der Weise abhängig, in der der mehr oder weniger stabile Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Troost und Hautefeuille[1]) und nach ihnen **Roozeboom und Hoitsema**[2]), **Holt, Edgar und Firth**[3]), **Lambert und Gates**[4]), **Gillespie und Hall**[5]) finden in den meisten Fällen einen gut ausgebildeten horizontalen Teil. Diese Kurven lassen sich in den einfachsten Fällen so erklären, daß sich eine neue wasserstoffreiche Phase ausbildet mit einem Gleichgewichtsdruck gleich dem Druckwert p' am horizontalen Kurventeil und einer Konzentration gleich dem Konzentrationswert c' am rechten Ende dieses Kurventeils. Dem horizontalen Kurvenstück entspricht das zweiphasige Zustandsgebiet.

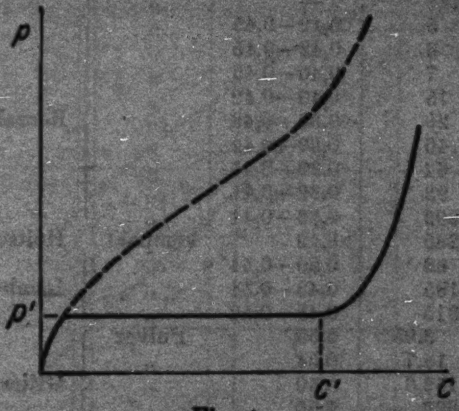


Fig. 1

Die verschiedenen Autoren, die fast alle verschiedene Methoden, um die Gleichgewichtszustände zu erreichen, benutzt haben, finden indessen Werte für p' und c', die zum Teil sehr weit voneinander abweichen. Man ersieht dies aus den Zusammenstellungen in der Tab. 1 und in dem $\log p' - \frac{1}{T}$-Diagramme der Fig. 2 (ein Diagramm, in dem, wie bekannt, Sättigungsdrucke oft angenähert gerade Kurven geben).

---

[1]) **L. Troost u. P. Hautefeuille**, Compt. rend. 78. S. 686. 1874; Chim. Phys. 2. S. 273. 1874.

[2]) **G. Hoitsema**, a. a. O.

[3]) **A. Holt, C. E. Edgar u. J. B. Firth**, Ztschr. f. phys. Chem. 82. S. 513. 1913.

[4]) **B. Lambert u. S. F. Gates**, Proc. Roy. Soc. A. 108. S. 456. 1925.

[5]) **L. J. Gillespie u. F. P. Hall**, Journ. Amer. Chem. Soc. 48. S. 1207. 1926.

Tabelle 1

Temp. in °C	p' mm Hg	c' H/Pd		
100	229	0,51	kompakt	Troost u. Hautefeuille
100	225	0,57	Pulver	
160	1488	—	„	
0	5	0,42—0,45	„	Roozeboom
10	6	0,42—0,45	„	
20	7	0,40—0,45	„	
40	15	0,40—0,42	„	
50	26	0,39—0,46	„	
60	40	0,39—0,42	„	
70	62	0,39—0,46	„	
80	92	0,39—0,41	„	
100	202	0,36—0,41	„	
100	285	>0,49	kompakt	Hoitsema
75	68	0,50—0,54	„	Lambert u. Gates
103	185	0,49—0,54	„	
120	315	0,46—0,52	„	
0	3,95	0,59	Pulver	Gillespie und Hall
30	18,7	0,54	„	
80	152,6	0,50	„	
160	1326	0,50	„	
180	1961	0,50	„	
16	8	–	„	Holt, Edgar u. Firth

Betreffend die c'-Werte, die in der Tab. 1 um $c' = 0{,}5$ H/Pd zerstreut liegen, ist die Möglichkeit vorhanden, daß sie in vielen Fällen gefälscht worden sind durch das Hinzukommen einer noch wasserstoffreicheren und sehr stabilen Phase mit etwa $c = 0{,}7$, deren Existenz im folgenden aufgewiesen werden soll. Ist diese Phase schon von vornherein in dem Pd vorhanden, nimmt es bei der Beladung zu wenig Wasserstoff auf, die c'-Werte fallen zu klein aus. Diese Möglichkeit ist bei Roozeboom und Hoitsema nicht ausgeschlossen. Wird sie dagegen während des Versuches neben der Phase mit etwa $c' = 0{,}5$ gebildet, kommt c' zu groß aus.

Erst durch die Messungen von Gillespie und Hall, bei denen zwischen 80° und 180° c' genau gleich 0,50 H/Pd gefunden wurde, ist bewiesen worden, daß unter geeigneten Umständen die Phase Pd_2H auftreten kann. Die Existenz dieses Hydrids wurde früher von **Troost** und **Hautefeuille** behauptet, aber von mehreren späteren Autoren verneint. Die in der Fig. 2 ausgezogene Kurve, die durch die Werte von **Gillespie** und **Hall** gelegt worden ist, und in dem höheren Temperaturgebiete durch

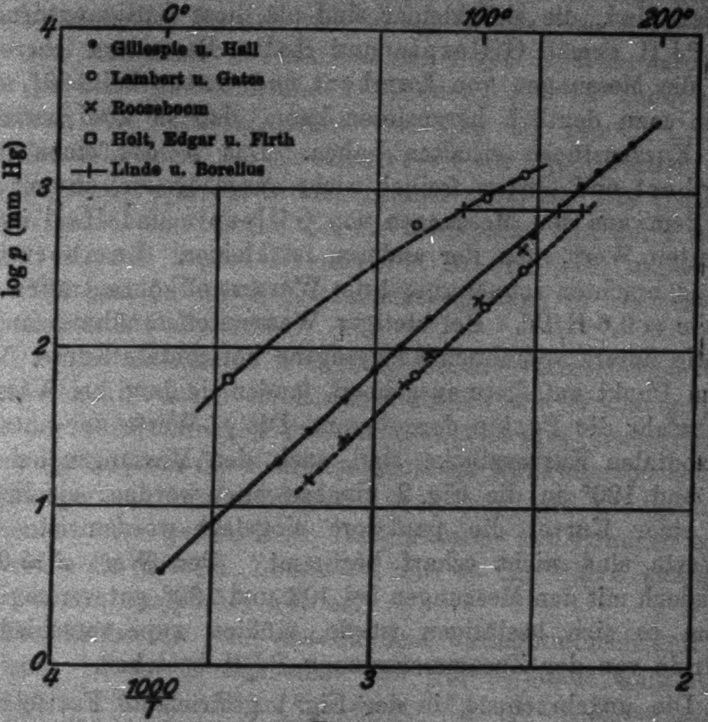


Fig. 2

$$\log p' = 7{,}23 - 1780 \cdot \frac{1}{T}$$

(p' in mm Hg, T absolute Temperatur) satisfiiert wird, ist somit jedenfalls zwischen 80° und 180° die Druckkurve für Pd_2H. Diese Kurve läßt sich ohne Schwierigkeit auch durch die Punkte bei niedrigen Temperaturen fortsetzen, wo größere c'-Werte erhalten wurden (bei 30° 0,54, bei 0° 0,59). Es ist deshalb möglich, daß der Druck auch hier von dem Pd_2H bestimmt wurde, und daß die großen c'-Werte in der oben angegebenen Weise vorgetäuscht sind. Es kann aber auch möglich sein, daß die Anordnung des Pd_2H mit abnehmender Temperatur nur bei etwas größeren Konzentrationen als $c = 0{,}50$ existieren kann.

Die Fig. 2 zeigt aber weiter, daß oft p'-Werte erhalten worden sind, die viel kleiner sind als diese Sättigungsdrucke des Pd_2H gemäß Gillespie und Hall. Besonders lehrreich sind die Messungen von Lambert und Gates bei 103°, aus denen man deutlich herauslesen kann, daß sie zwei horizontale Kurvenstücke erhalten haben. Das p' des einen (von Lambert und Gates freilich nicht ausgezogenen) stimmt gut mit dem aus den Messungen von Gillespie und Hall interpolierten Wert, das der anderen ist kleiner. Lambert und Gates brachten immer zuerst die Wasserstoffkonzentration auf etwa $c = 0{,}6$ H/Pd. Bei stetiger Wasserstoffentnahme fanden sie die untere von ihnen ausgezogene horizontale Kurve. Von einem Punkt auf diese ausgehend, fanden sie dann bei Wasserstoffzufuhr die Punkte der oberen. Die p'-Werte der unteren horizontalen Kurvenstücke sind nach den Messungen bei 75, 103 und 120° in die Fig. 2 eingezeichnet worden, sie liegen auf einer Kurve, die punktiert eingelegt worden ist. Die c'-Werte sind nicht scharf bestimmt. Der Wert $c' = 0{,}50$ ist jedoch mit den Messungen bei 103 und 120° gut verträglich. Wenn es sich bestätigen würde, müßten zwei verschiedene Hydride von der Zusammensetzung Pd_2H bestehen.

Die ungebrochene, in der Fig. 1 gestrichelte Fortsetzung des ersten steigenden Kurventeils scheint verhältnismäßig instabilen Zuständen zu entsprechen. Die Verwirklichung dieser Zustände, und zwar bis zu etwa $c = 0{,}6$ H/Pd, gelang zuerst Holt, Edgar und Firth bei 16°, und später Lambert und Gates bei 75°, 103° und 120° durch stetige Steigerung des Druckes. Die sich aus diesen Messungen für $c = 0{,}50$ ergebenden höchsten Druckwerte sind zum Vergleich mit den früher besprochenen in die Fig. 2 eingezeichnet und durch eine gestrichelte Kurve verbunden worden. Auch Gillespie und Hall haben bei 0° ausnahmsweise zweimal die Fortsetzung der ersten steigenden Kurve erhalten.

3. Abhängigkeit der Gitterkonstante von Gasdruck und Temperatur

Röntgenographische Untersuchungen über die Änderung der Gitterkonstante des Palladiums bei Wasserstoffaufnahme sind, soweit uns bekannt ist, schon von fünf Autoren veröffentlicht worden. Die meisten Aufnahmen gelten jedoch elektrolytisch beladenem Pd und werden erst in Abschnitt 5 erwähnt. Nur eine Aufnahme von McKeehan[1]) gilt in Wasserstoffgas unter gewöhnlichen Umständen beladenem Pd. Er findet eine Änderung der Gitterkonstante von 3,90 bei reinem Pd zu 4,038 bei beladenem Pd. Er schreibt (wie wir sehen werden, mit Unrecht) dem Pd_2H die Gitterkonstante 4,036 zu. Die Wasserstoffaufnahme geschah bei Zimmertemperatur und bei 1 Atm. Druck. Neulich fanden Bredig und Allolio[2]) für reines Pd $a = 3{,}877$ und für durch Kathodenzerstäubung in Wasserstoff hergestelltes Pd $a = 3{,}991$.

Da die bei höheren Temperaturen in Wasserstoffgas von verschiedenen Drucken erreichten Zustände sich im allgemeinen nicht durch Abschrecken auf Zimmertemperatur konservieren lassen, wird es, um die Gitterkonstante als Funktion von Druck und Temperatur kennenzulernen, notwendig, die Röntgenaufnahmen bei den gewünschten Temperaturen und Drucken auszuführen. Zu diesem Zweck ist die in der Fig. 3 gezeigte Debyekamera ausgeführt worden.

Der Probestab war aus dünnem Palladiumblech gerollt, und hatte 1,5 mm Durchmesser. Er war in einem Quarzrohr befestigt und in der Mitte von einer in Magnesia-Wasserglasmasse eingebauten Heizspirale umgeben. Seine Temperatur wurde in der Nähe des von den Röntgenstrahlen getroffenen Teils mit einem Thermoelement gemessen. Der Stab war von außen drehbar. Der Konus wurde mit Fett, der Deckelrand mit Gummipackung gedichtet und die Kamera hielt bei Überdrucken bis über 4 Atm. hinreichend dicht. Der Durchmesser des Filmzylinders war 5 cm.

Bei Überdrucken wurde das Gas einfach einer Bombe mit Druckregulator entnommen. Bei Drucken unter einer Atmosphäre wurde das einem Kippapparat durch eine Kapillarröhre entnommene Gas mit Hilfe eines auf verschiedene Drucke einstellbaren Quecksilberverschlusses und einer Vakuumpumpe auf gewünschten Druck eingeregelt.

---

[1]) L. W. McKeehan, a. a. O.

[2]) G. Bredig u. R. Allolio, Ztschr. phys. Chem. 126. S. 542. 1927.

Die Röntgenröhre war eine Siegbahnsche. Meist wurde Eisenstrahlung, ausnahmsweise Kupferstrahlung, benutzt. Die oft recht schwache Reflexion des wasserstoffbeladenen Palladiums zusammen mit der ziemlich kleinen Leistung der Hochspannungsanlage, machte Expositionszeiten von 5—8 Stunden nötig.

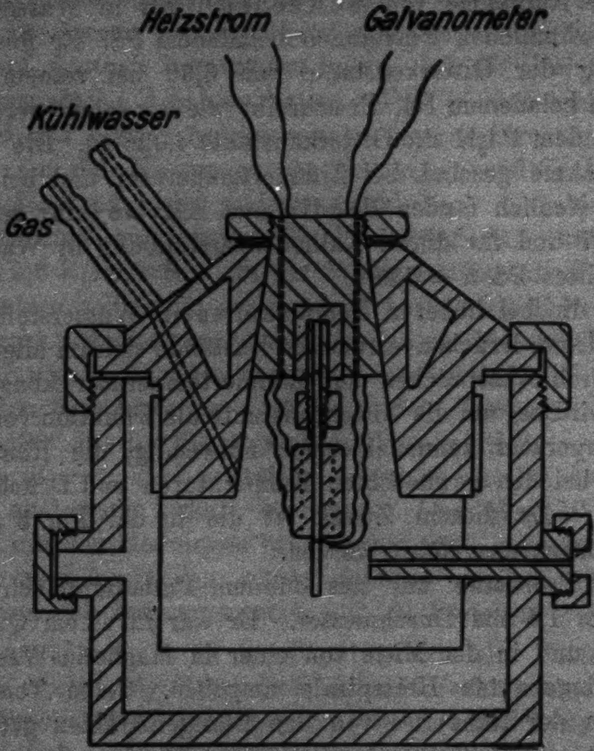


Fig. 3

Bei Aufnahme bei höheren Temperaturen konnte nicht vermieden werden, daß sich auch der Film erwärmte. Für die hierdurch bedingte kleine Längenänderung des Films und Verzerrung des Röntgenbildes wurden empirische Korrektionen angebracht, die durch Aufnahmen am reinen Palladium in

Luftatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen gemacht wurden. Für reines Palladium wurde dabei die Gitterkonstante

$$a = 3{,}888 + 4{,}6 \cdot 10^{-5}(t - 20)\,\text{Å}$$

benutzt (vgl. Abschn. 4). Die aus den Diagrammen berechneten Gitterkonstanten dürften wegen der Unsicherheit der nötigen Korrektionen auf etwa 0,01 Å unsicher sein.

Die meisten Aufnahmen wurden bei 100, 150 oder 200° und bei Wasserstoffdrucken zwischen 0,17 und 4 Atm. ausgeführt. Sämtliche bei diesen Temperaturen ausgeführten und photographisch guten Aufnahmen sind aus der Tab. 2 und der Fig. 4 zu ersehen. Die Buchstaben A, B und C geben verschiedene Methoden zur Einstellung von Druck und Temperatur an. In allen Fällen wurde das Probestück zuerst eine Viertelstunde bei etwa 250° C in der Luft erhitzt. Es zeigte sich aus besonderen Röntgenaufnahmen, daß dies genügte, um es frei von Wasserstoff zu erhalten. A bedeutet, daß dann der Wasserstoffpartialdruck bei der Versuchstemperatur von Null auf seinen Endwert gesteigert wurde, B daß der Druck bei 200° eingestellt und dann die Temperatur gesenkt wurde, C daß bei 200° mit 4 Atm. begonnen wurde, und dann zuerst die Temperatur, später der Druck zu den Endwerten gesenkt wurde. Die Einstellungszeiten für Druck oder Temperatur waren etwa eine Viertelstunde. In vielen Fällen dürfte jedoch nicht die Art der Einstellung sondern die späteren kleinen Schwankungen von Druck und Temperatur den Gleichgewichtszustand bestimmt haben.

In Übereinstimmung mit anderen Autoren fanden wir das flächenzentrierte Gitter des Palladiums bei Wasserstoffaufnahme nie merklich geändert, sondern nur erweitert.

Die Tabelle zeigt, wie nach dem im vorigen Abschnitt Ausgeführten wohl zu erwarten war, daß mindestens zwei verschiedene Phasen auftreten, eine wasserstoffärmere mit der Gitterkonstante a_1 zwischen 3,89 (reines Pd) und 3,92, und eine wasserstoffreichere mit einer Gitterkonstante a_2 von mindestens etwa 3,97. Der Übergang von der einen zur anderen Phase liegt auch bei den Drucken, die von Gillespie und Hall (die ausgezogenen Horizontalen in der Fig. 4) oder von Lambert und Gates gefunden wurden. Daß die wasserstoffärmere Phase diese Drucke überschreiten kann, steht auch in Übereinstimmung mit den früheren Erfahrungen.

Tabelle 2

Gitterkonstanten in Wasserstoffgas. Debyeaufnahmen

Temp.	Druck Atmosph.		Nr.	a_1	a_2
100°	0	—	60	3,894	
	0,36	B	42	3,904	
	0,53	B	44	3,920	
	1,0	A	10	3,917	
	0,36	C	49	3,904	3,980
	0,17	C	51		3,976
	0,36	C	50		3,971
	1,25	A	19		3,987
	1,75	A	18		3,998
	2,5	A	17		3,991
	4,0	A	15		3,988
	4,0	B	47		4,015
	4,0	A	48		3,999
150°	0	—	54	3,896	
	0,30	B	46	3,910	
	1,0	A	38	3,905	
	1,0	B	57	3,910	
	1,0	A	64	3,916	
	1,0	B	35	3,916	3,998
	1,0	B	36	3,918	3,984
	1,75	B	52	3,914	3,969
	1,75	A	64		3,971
	1,75	A	65		3,972
	2,5	B	53		3,974
	4,0	B	33		3,980
	4,0	B	55		4,002
	4,0	A	63		4,000
200°	0	—	62	3,898	
	0,29	A	45	3,910	
	1,0	A	6	3,905	
	1,0	A	31	3,911	
	2,5	A	32	3,911	
	2,5	A	25	3,915	
	4,0	A	56	3,916	
	4,0	A	34		3,976

Die Streuung der Gitterkonstanten der wasserstoffreicheren Phasen ist, besonders bei 150°, so bedeutend, daß es fraglich wird, ob wir nicht die beiden Arten von Pd$_2$H realisiert gehabt haben, und ob nicht diese beiden Arten verschiedene Gitterkonstanten besitzen, wie wir in der Figur für 150° durch punktierte Kurven angedeutet haben. Indessen wagen wir nicht aus unseren Messungen mit Bestimmtheit einen derartigen Schluß zu ziehen und geben für das Pd_2H bis auf weiteres die mittlere Gitterkonstante 3,978 an.

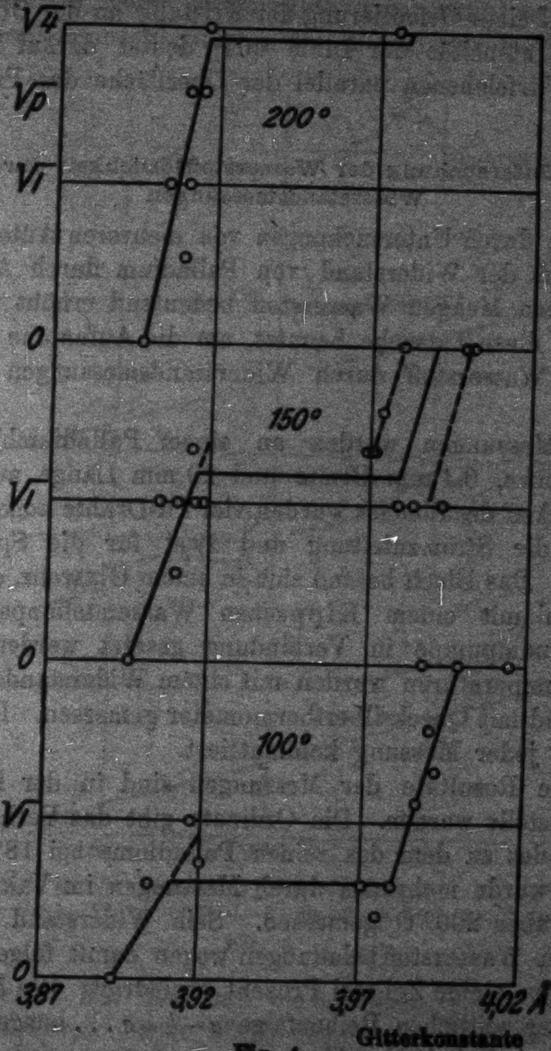


Fig. 4

Wenn auch die wasserstoffbeladenen Proben immer dieselben Linien im Röntgenbilde geben wie das reine Palladium, werden doch im allgemeinen die Intensitätsverhältnisse geändert. So zeigt z. B. die Fig. 5, Taf. XX ganz andere Verhältnisse der Intensitäten der Linien (113), (222) und (004) als die theoretisch gegebenen 818 : 250 : 142. Wahrscheinlich beruht doch dies nicht auf einer Änderung der Gitterstruktur, sondern auf einer Orientierung der Kristalle an der Oberfläche. Die große Intensität der Linie (004) deutet darauf hin, daß sich die Würfelebenen parallel der Oberfläche der Probe einordnen.

4. Untersuchung der Wasserstofflöslichkeit durch Widerstandsmessungen

Es ist durch Untersuchungen von mehreren Autoren[1]) bekannt, daß der Widerstand von Palladium durch Aufnahme von größeren Mengen Wasserstoff bedeutend erhöht wird und wir haben diese Tatsache benutzt, um die Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff durch Widerstandsmessungen zu verfolgen.

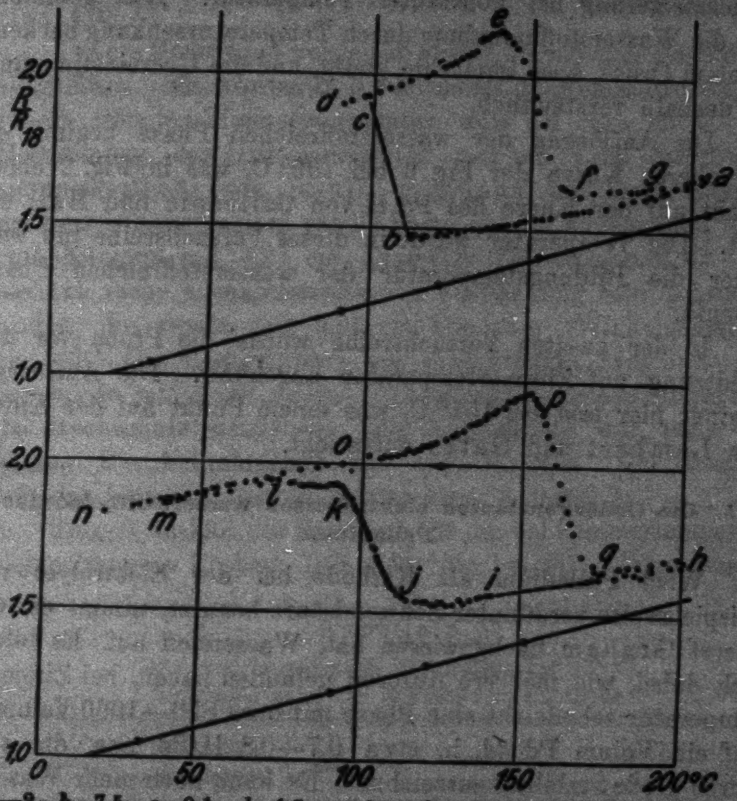
Die Messungen wurden an einem Palladiumblech von 0,1 mm Dicke, 0,4 mm Breite und 20 mm Länge ausgeführt. An den Ecken des Bleches wurden vier Pd-Drähte angeschweißt, zwei für die Stromzuleitung und zwei für die Spannungsabnahme. Das Blech befand sich in einem Glasrohr, das durch Hahnrohre mit einem Kippschen Wasserstoffapparat oder einer Vakuumpumpe in Verbindung gesetzt werden konnte. Höhere Temperaturen wurden mit einem Widerstandsofen hergestellt und mit Quecksilberthermometer gemessen. Der Strom wurde bei jeder Messung kommuttiert.

Einige Resultate der Messungen sind in der Fig. 6 zusammengestellt worden. Die Ordinate gibt das Verhältnis des Widerstandes zu dem des reinen Palladiums bei 18° C. Das reine Pd wurde mehrmals durch Messungen im Vakuum nach Erhitzen über 200° C gemessen. Sein Widerstand war nach den ersten Wasserstoffbeladungen wegen damit folgender Verkürzung um einige Zehntel Prozent erniedrigt. Die Messungen sind in der zeitlichen Reihenfolge *a—b—c* . . . ausgeführt und die Geschwindigkeit der Temperaturänderung wird durch die Zahl der Stunden zwischen den Zuständen *a*, *b*, *c* usw. angegeben. In den beiden angeführten Versuchsreihen war der Wasserstoffdruck die ganze Zeit 1 Atm.

---

[1]) Literaturübersicht der Widerstandsmessungen; Gmelins Handbuch, S. 283.

Die Messungen geben die neue und interessante Erfahrung, daß in Zusammenhang mit der Ausbildung der wasserstoffreichen Phase, eine ausgeprägte Temperaturhysteresis, der Wasserstoffaustausch zwischen Metall und Gas bei konstantem Druck auftritt. Die Resultate werfen neues Licht auf die in Abschnitt 2 besprochenen Erfahrungen aus den Löslichkeitsmessungen anderer Autoren, mit denen sie sich quantitativ in Übereinstimmung bringen lassen. Wir zeigen dies, indem wir in die Fig. 2 die Temperaturen angeben, bei denen die Phasen mit *c* gleich (oder jedenfalls nahe gleich) 0,50 H/Pd nach den



a—2—*b*—7,5—*c*—0,1—*d*—1,5—*e*—0,5—*f*—0,5—*g*.
h—0,8—*i*—2—*j*—1,8—*k*—1,8—*l*—6—*m*—8—*n*—2,5—*o*—1—*p*—1—*q*.

Fig. 6

Messungen in Fig. 6 fertiggebildet sind bzw. sich aufzulösen beginnen.

Die Ausbildung der Phase ist bei etwa 98° C vollendet, was einen Punkt nahe der oberen gestrichelten Kurve der Fig. 2 ergibt. Dieser Kurve entsprach die Erreichung der Konzentration $c = 0{,}50$ bei stetiger Wasserstoffaufnahme durch Drucksteigerung bei konstanter Temperatur. Hier geschieht nun die Wasserstoffaufnahme durch Temperatursenkung bei konstantem Druck, aber immerhin stetig, und die Übereinstimmung ist deshalb verständlich.

Die Auflösung der wasserstoffreichen Phase beginnt in der oberen Kurve der Fig. 6 bei 139° C, was in Fig. 2 einen Punkt auf der Kurve des Pd_2H von **Gillespie** und **Hall** ergibt. Die Temperatur wurde in dieser Versuchsreihe nie weit unter die Bildungstemperatur der wasserstoffreichen Phase gesenkt.

In der zweiten Versuchsreihe wurde die Probe vor der Erhitzung auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Auflösung beginnt hier erst bei 151° C, was einem Punkt auf der Kurve von **Lambert** und **Gates** entspricht.

5. Die Gitterkonstanten elektrolytisch wasserstoffbeladenes Palladiums

Wird Palladium als Kathode bei der Elektrolyse von beispielsweise verdünnter Schwefelsäure benutzt, nimmt es, wie zuerst **Graham** nachgewiesen hat, Wasserstoff auf. Es bildet sich dabei, wie mehrere Autoren gefunden haben, bei Zimmertemperatur sehr leicht eine Phase mit etwa 850—1000 Volum H auf ein Volum Pd (d. h. etwa 0,7—0,8 H/Pd) aus, die sich durch große Stabilität auszeichnet. Es kann auch mehr Wasserstoff aufgenommen werden, der Überschuß wird aber verhältnismäßig leicht abgegeben.

Einige Röntgenaufnahmen von **McKeehan**[1]), **Yamada**[2]) und **Krüger** und **Sacklowski**[3]) haben schon gezeigt, daß auch die elektrolytische Wasserstoffaufnahme eine einfache Vergrößerung der Gitterkonstante des Palladiums hervorruft. Die maximale lineare Erweiterung des Gitters bestimmte **Mc Keehan** zu 3,6 Proz. (von 3,90 auf 4,039 Å) und **Yamada** zu 2,8 Proz. **Krüger** und **Sacklowski** geben für das wasserstoffbeladene Pd 4,00 Å an (aus ihrer Angabe, daß die Gitterkonstante dieser Phase mit der der AgPd-Legierung mit 30 Proz. Pd gleich sein sollte, berechnen wir jedoch nach dem Gesetz von **Vegard** etwa 4,03 Å).

---

[1]) L. W. **McKeehan**, Phys. Rev. 21. S. 334. 1923.

[2]) M. **Yamada**, Phil. Mag. 45. S. 241. 1923.

[3]) F. **Krüger** und **Sacklowski**, Ann. d. Phys. 78. S. 72 1925 (PdAu- und PdAg-Legierungen).

Unsere Messungen wurden an etwa 0,1 mm dicken Pd-Blechen ausgeführt. Sie wurden in 0,2-normaler Schwefelsäure elektrolysiert, teils bei Zimmertemperatur, teils bei etwa 90° C. Die Bestimmung der Gitterkonstanten geschah nach der Fokussierungsmethode von **Bohlin-Seemann** mit zwei Kameras nach einer Konstruktion von **Phragmen**. Im allgemeinen wurde eine Kamera mit 4,21 cm Diameter (Winkelgebiet 43—74°) benutzt, mehr ausnahmsweise, zur Feststellung sehr schwacher Linien, die zweite mit 9,95 cm Diameter (Winkelgebiet 25° bis 60°). Die Röntgenröhre war eine größere **Siegbahn**sche. Sie wurde mit einer neuen 10 Kilowatt-Hochspannungsanlage der Hochschule getrieben. Die Antikathode war meist aus Eisen. Die Aufnahmezeit war etwa 30 Min. Die Unsicherheit der Gitterkonstanten betrug etwa ± 0,002 Å.

Tab. 3 enthält die Resultate für die bei Zimmertemperatur elektrolysierten Proben, Tab. 4 für die bei 90° elektrolysierten.

Tabelle 3

Gitterkonstanten nach Elektrolyse bei 18° C
Aufnahme nach der Fokussierungsmethode

Probestück	Fokuss.-Aufnahme	Amp./cm²	Stunden	a_1	a_2
1	1	—	—	3,890	—
2	4	0,00002	170	3,891	—
2	9	0,0001	60	3,895	—
2	7	0,0005	50	3,900	4,034
3	8	0,0005	168	3,893	4,035
2	16	0,0007	16	—	4,041
1	5	0,006	20	3,893	4,033
1	6	+0,006	45	—	4,059
1	11	+0,006	72	—	4,065
1	11b	+0,013	72	—	4,065
Mittelwert für die zweiphasigen Aufnahmen				3,894	4,034

Die Tabellen enthalten außer den Gitterkonstanten die Stromdichten und Elektrolysierungszeiten. Ein + vor der Stromdichte bedeutet, daß die Probe zwischen den Elektrolysierungen nicht besonders behandelt worden ist. Sonst ist der Wasserstoff vor jeder neuen Elektrolyse durch Erhitzung der Probe über 600° C entfernt worden.

Tabelle 4

Gitterkonstanten nach Elektrolyse bei 90° C
Aufnahmen nach der Fokussierungsmethode

Probestück	Fokuss.-Aufnahme	Amp./cm²	Stunden	a_1	a_2
3	19	—	—	3,888	—
7	34	0,00010	18	3,893	—
7	24	0,00010	20	3,890	—
7	36	0,00010	38	3,893	—
7	36 c	0,00014	6	3,894	—
7	25	0,00013	35	3,887	4,024
7	28	+0,00015	7	3,899	—
7	37	0,00017	29	3,890	—
7	39	+0,00020	5	3,891	4,024
6	36	0,01	3,5	3,885	4,020
6	23	0,00018	15	3,888	4,020
6	26	+0,0003	20	3,890	4,024
6	29	+0,001	4,5	3,888	4,024
6	33	+0,01	0,75	—	4,034
6	35	+0,1	0,33	—	4,059
6	35 b	—	48 [1]	—	4,059
4	20	0,15	0,5	—	4,071
Mittelwert für die zweiphasigen Aufnahmen				3,888	4,023

Wir bemerken erstens, daß die höheren Wasserstoffkonzentrationen sich auch bei der elektrolytischen Beladung über einen zweiphasigen Zwischenzustand ausbilden. Die Behauptung **Yamadas**, die Konzentrationszunahme wäre stetig, ist wohl sicher falsch.

Die Mittelwerte der Gitterkonstanten der zweiphasigen Aufnahmen geben mit Hilfe des im nächsten Abschnitt bestimmten Zusammenhangs zwischen Gitterkonstante und Wasserstoffkonzentration die folgende Zahl der H-Atome auf ein Atom Pd in den koexistierenden Phasen

$$\text{bei } 20^\circ \quad c_1 = 0{,}03 \quad c_2 = 0{,}70$$
$$\text{bei } 90^\circ \quad (c_1 = 0{,}00) \quad c_2 = 0{,}65\,.$$

---

[1] Keine neue Elektrolyse.

Die Resultate bei 20° C stimmen recht gut mit den Resultaten von früheren Untersuchungen der elektrolytischen Beladung bei Zimmertemperatur. So liegen z. B. die entsprechenden Knickpunkte in dem Widerstandskonzentrationsdiagramme von **Fischer** (Abschnitt 9) bei $c_1 = 0{,}03$ und $c_2 = 0{,}77$. Dagegen unterscheiden sich die bei Elektrolyse koexistierenden Phasen recht stark von denen bei der Gasaufnahme. So interpolieren wir z. B. aus den Messungen von **Gillespie** und **Hall** für 20° $c_1 = 0{,}03$ und $c_2 = 0{,}55$.

Bei 90° C scheint keine elektrolytische Beladung früher ausgeführt zu sein und wir haben somit kein Vergleichsmaterial dieser Art. Das eingeklammerte Resultat $c_1 = 0{,}00$ ist vielleicht ganz mißweisend, da es wohl möglich ist, daß die Phase bei der Elektrolyse mehr Wasserstoff enthalten hat, daß aber der Wasserstoff, wegen der großen Diffusion bei dieser hohen Temperatur, nach dem Strombruch schnell entwichen ist. c_2 ist auch hier viel größer als der bei Gasaufnahme erhaltene Wert $c = 0{,}50$. Es ist uns nicht gelungen, mit ganz kleinen Stromdichten die Phase Pd_2H ($c = 0{,}50$) zu erzielen.

Diese Sache war uns von besonderem Interesse, weil **Borelius** und **Lindblom**[1]) bei der Wasserstoffaufnahme einerseits aus der Gasphase, andererseits bei Elektrolyse eine Äquivalenz zwischen Druck und Stromdichte gefunden hatten. Sie hatten bei Eisen und 0,02 Proz. NaOH-Lösung das Druckäquivalent der Stromdichte zu etwa 17000 Atm. pro amp/cm² geschätzt. Es ist möglich, daß diese Äquivalenz nur für größere Stromdichten gilt. Der Übergang zu der wasserstoffreicheren Phase mit $c = 0{,}65$ geschieht bei 90° C nach Tab. 4 bei etwa 0,00013 amp/cm². Um dieselbe Konzentration durch Gasaufnahme zu erhalten, wäre ein Druck nötig, den wir durch Extrapolation der bis etwa $c = 0{,}62$ reichenden Messungen von **Lambert** und **Gates** bei 75 und 103° C, und durch Interpolation zwischen diesen Temperaturen, bei 90° C zu 1200 mm Hg = 1,58 Atm. berechnen. Wir berechnen hieraus den Wert des Druckäquivalenten der Stromdichte zu

$$\frac{1{,}58}{0{,}00013} = 12000 \frac{\text{atm.}}{\text{amp/cm}^2},$$

---

[1]) G. **Borelius** u. S. **Lindblom**, Ann. d. Phys. **82**. S. 201. 1927.

Die unter dem Druck von 1200 mm Hg erhaltene Phase hat indessen wahrscheinlich (vgl. Abschnitt 8) nicht dieselbe Struktur wie die elektrolytisch erhaltene, und der obige Wert dürfte eine untere Grenze sein. Er ist jedenfalls von derselben Größenordnung wie der von Borelius und Lindblom gefundene.

6. Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Wasserstoffkonzentration

An vier elektrolytisch wasserstoffbeladenen Proben, von denen die eine durch Erwärmung auf 180° von einem Teil ihres Wasserstoffs befreit war, wurde nach der Messung der Gitterkonstante der enthaltene Wasserstoff durch Erwärmung ausgetrieben und gemessen. Die Messung geschah durch Erhitzen der Proben bis 600° in einer engen Glasröhre und Aufsammeln des entweichenden Wasserstoffs in einer Bürette über Wasser, daß mit Kochsalz gesättigt war. Die stark gesättigten Proben gaben bei etwa 100° einen Teil ihres Wasserstoffs sehr rasch ab. Es war dann keine merkliche Abgabe zu sehen, bis die Temperatur etwa 200° erreicht hatte. Die Resultate befinden sich in der Tab. 5.

Tabelle 5

Wasserstoffkonzentration und Gitterkonstante

Atome H auf 1 Atom Pd	Gitterkonst.	
0,82	4,057	Aufnahmen nach der Fokussierungsmethode
0,75	4,047	
0,75	4,040	
0,68	4,017	
0,50	3,978	Debyeaufnahmen

In der Fig. 7 zeigen die entsprechenden vier Punkte Proportionalität zwischen Gittererweiterung und Konzentration. Das Volumen des Pd$_2$H kommt aus den Messungen im Abschnitt 3 etwas kleiner heraus als was die durch die vier Punkte und Origo gezogene Gerade für 0,50 H/Pd angibt. Die somit mögliche Kontraktion bei Pd$_2$H kann jedoch nicht als sichergestellt angesehen werden. Während die vier höher liegenden Punkte Präzisionsaufnahmen nach der Fokussierungsmethode sind, ist der Punkt für Pd_2H durch Debyeaufnahmen unter beschwerlichen Umständen bei hohen Temperaturen erhalten, und systematische Fehler sind nicht ganz ausgeschlossen.

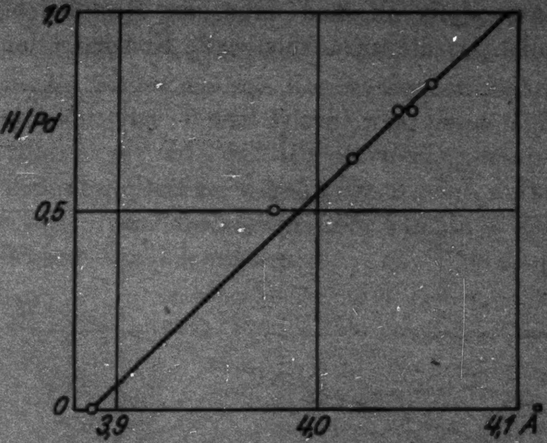


Fig. 7 Gitterkonstante

7. Stabilität der elektrolytisch erhaltenen Wasserstoffbeladung

Es ist eine oft gemachte Erfahrung, daß nach der elektrolytischen Wasserstoffbeladung des Palladiums zuerst ein kleinerer Teil des Wasserstoffs freiwillig und ziemlich schnell abgegeben wird, während ein beträchtlicher Rest bei Zimmertemperatur monate- oder jahrelang zurückbleibt und erst durch bedeutende Temperatursteigerung ausgetrieben werden kann. Es ist aber daraus ein Brauch entstanden, von Sättigung und Übersättigung in einer Weise zu sprechen, die kaum richtig sein dürfte. So gibt z. B. **Fischer**[1]) auf Grund seiner Widerstandsmessungen an, daß die Übersättigung bei 1000 Volumenteilen ($c = 0{,}83$ H/Pd) beginnt und etwa 30 Volumenteile erreichen kann. Wir finden indessen weder in der Literatur noch den eigenen Versuchen eine zwingende Veranlassung, eine bestimmte Grenze zwischen einem stabilen und einem instabilen Konzentrationsgebiet zu ziehen.

Unsre eigenen Messungen geben nun, wie zum Teil schon erwähnt worden ist, folgendes. Durch Elektrolyse bei Zimmertemperatur bildet sich zunächst die Phase mit $a = 4{,}034$

---

[1]) a. a. O.

($c = 0,70$) aus. Sie ist sehr stabil, gibt bei Erhitzung eines Bleches von 0,1 mm Dicke im Vakuum mit einer Geschwindigkeit von etwa 100° pro Stunde erst um 100° einen kleinen Teil des Wasserstoffs ab, und dann den Rest bei etwa 200°. Wahrscheinlich ist die zurückbleibende Konzentration bei z. B. 100° ungefähr dieselbe wie die der bei dieser Temperatur elektrolytisch gebildeten Phase ($a_2 = 4,023$ bei 90°). Nach 20stündiger Erhitzung einer Probe in Luft bei 130° war die Gitterkonstante von 4,023 auf 4,017 heruntergegangen.

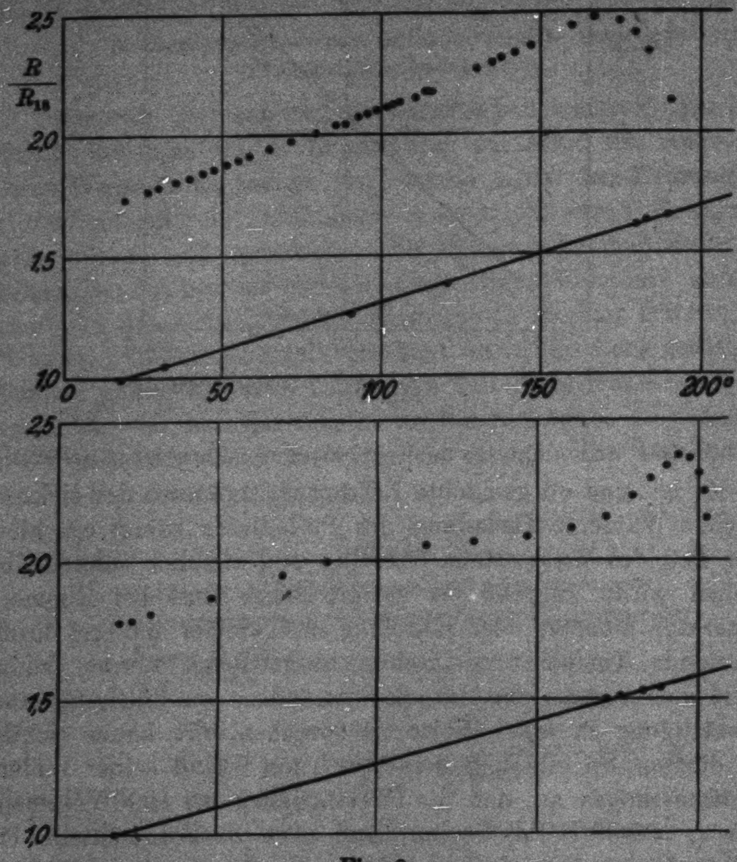


Fig. 8

Fig. 8 zeigt zwei Versuche, die Wasserstoffabgabe durch Widerstandsmessungen zu verfolgen. Die Darstellungsweise ist dieselbe wie in der Fig. 6. Die Wasserstoffabgabe geschah in einem evakuierten Raume unter höchstens 5 mm Druck. Die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung betrug etwa 100° pro Stunde. Die Zersetzungstemperatur ist in der oberen Kurve, wo die Probe 0,1 mm dick war und eine Viertelstunde mit 0,005 Amp./cm^2 elektrolysiert wurde, etwa 170°, in der unteren, wo die Probe ein mit der wasserstoffreicheren Phase gesättigter Draht von 1 mm Dicke war, etwa 195°. Zum Vergleich führen wir an, daß die Zersetzungstemperatur des Pd_2H bei demselben Drucke, wie die Fig. 2 zeigt, unter Zimmertemperatur liegt, was die viel größere Stabilität der hier behandelten Phase deutlich macht.

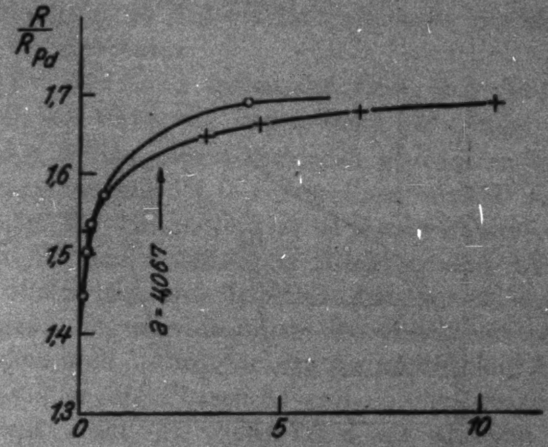


Fig. 9

Andererseits kann die Konzentration der zunächst bei Zimmertemperatur gebildeten Phase mit $a_2 = 4{,}034$ durch fortgesetzte Elektrolyse, wie es scheint, stetig weiter vergrößert werden, bis über $a_2 = 4{,}07$. Noch bei $a_2 = 4{,}06$ ist die Stabilität recht gut. Wir haben diese Gitterkonstante noch nach 2 Tagen innerhalb der experimentellen Unsicherheit unverändert gefunden. Bei größerer Konzentration geht indessen der Zerfall schneller, und Gitterkonstanten, wesentlich über 4,07, können nicht die für die Röntgenaufnahme nötige Zeit von einer halben Stunde bestehen bleiben, weshalb hier eine Grenze der beobachteten Gitterkonstanten (bei 4,07) erreicht ist.

Es gelingt indessen den ersten Zerfall durch Widerstandsmessungen zu verfolgen. Der Widerstand nimmt nämlich in diesem Konzentrationsgebiete mit abnehmender Konzentration zu. Die Fig. 9 zeigt in zwei Fällen die Widerstandszunahme als Funktion der Zeit nach dem Strombruch.

8. Entwurf und Diskussion eines Zustandsdiagrammes

Das System Palladium–Wasserstoff kann vollständig nur in einem dreidimensionalen Konzentrations–Temperatur–Druckdiagramm beschrieben werden. Zunächst ist aber von Interesse, die Beziehungen zwischen Druck und Konzentration bei gegebener Temperatur zu diskutieren. Wir wählen hierzu das $\sqrt{p}$-c-Diagramm der Fig. 10. Um wenigstens gewisse Einzelheiten quantitativ richtig wiedergeben zu können, nehmen wir die bestimmte Temperatur 100° C.

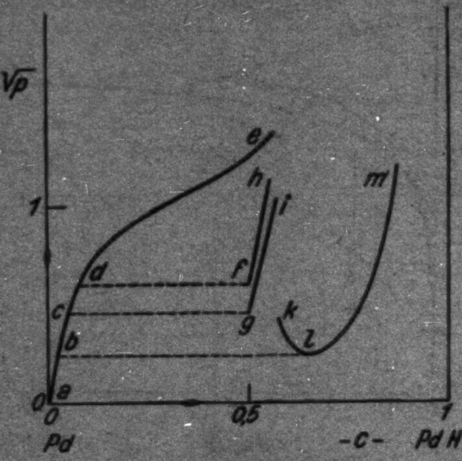


Fig. 10

a, *b*, *c*, *d*, *e* ist die bei stetiger Wasserstoffaufnahme erhaltene Kurve, die wir mit den Namen **Holt**, **Edgar** und **Firth** verknüpfen können. *f* ist das Pd_2H von **Gillespie** und **Hall** und *fh* die Kurve der übersättigten Verbindung. *g* ist die Phase von **Lambert** und **Gates**, der wahrscheinlich auch die Zusammensetzung Pd_2H zukommt, und *gi* entspricht wieder die übersättigte Verbindung. Die besonders bei Elektrolyse leicht erhaltene Phase beschreiben wir durch die Kurve *klm*, die indessen quantitativ noch ganz unbestimmt ist. Ihre Form sagt aus, daß um *l* der Druck klein, d. h. die

Stabilität groß ist, und daß dann mit wachsender Konzentration die Stabilität, in Übereinstimmung mit den experimentellen Erfahrungen, abnimmt. Den Geraden *df*, *cg* und *bl* entsprechen die zweiphasigen Zustände.

Das Auftreten der vielen verschiedenen Zustände läßt sich nun, in ähnlicher Weise wie bei gewissen im hiesigen Institute untersuchten metallischen Mischkristallreihen, durch nach Art und Grad verschiedene Ordnung unter den aufgenommenen Wasserstoffatomen erklären. Die Analogie wird besonders auffallend, wenn wir annehmen, daß sich die H-Atome (oder vielleicht nur der eine ihrer Bestandteile) zu bestimmten Pd-Atome anknüpfen, so daß wir die metallische Mischkristallreihe Pd–PdH vor uns haben.

Der Kurve *abcde* entspricht dann, jedenfalls in ihrem ersten Teil, die statistisch ungeordnete Verteilung.

f und *g* sollten zwei verschieden geordneten Verteilungen der Zusammensetzung Pd_2H entsprechen. Solche verschiedene Anordnungen für ein und dasselbe Atomverhältnis ist in der Tat schon bei den metallischen Mischkristallen bekannt. So fanden Johansson und Linde[1]) drei verschiedene Gitteranordnungen, die wahrscheinlich der Zusammensetzung PtCu zuzuschreiben sind. Auch für das Aufhören einer bestimmten Phase, wie hier die Phasen *hf* und *ig*, bei genau 50 Atomprozent liegt schon bei dem PdCu ein Beispiel vor. Nur erscheint es schwierig, zwei verschiedene und hinreichend einfache kubische Gitteranordnungen aufzufinden, die mit dem Resultate der bisherigen Röntgenanalyse übereinstimmen sollten, daß die kubisch flächenzentrierte Symmetrie des Pd auch bei Pd_2H beibehalten ist. Es ist aber in Wirklichkeit gar nicht sicher, daß die Symmetrie beider kubisch ist. Sie kann tetragonal wie bei AuCu oder trigonal wie bei PtCu sein, wenn nur das Achsenverhältnis so nahe gleich 1 ist, daß die Abweichung mit der bis jetzt erreichten Schärfe der Beobachtung nicht entdeckt worden ist.

Auch für die Kurve *klm* können wir ein Gegenstück bei den metallischen Mischkristallen aufweisen. Die Zersetzungstemperaturen der geordneten Atomverteilungen in den Mischkristallreihen geben, wie aus noch nicht veröffentlichten Messungen hervorgeht, ∩-förmige Kurven, deren höchsten Punkte übrigens nicht genau bei den einfachen Atomverhältnissen liegen müssen, bei denen die betreffende Ordnung vollständig sein kann. Die invertierten Werte der Zersetzungstemperaturen geben somit ∪-förmige Kurven und sind, wie beim Palladium-Wasserstoff der Druck, ein Maß für die Instabilität der Ordnung. Die Kurve *klm* könnte z. B. der Verbindung $(PdH)_3Pd$ ($c = 0{,}75$ H/Pd) entsprechen, in Analogie mit den kubisch symmetrischen Verbindungen Cu_3Au, Cu_3Pd und Cu_3Pt. Die in den elektrolytisch erhaltenen zweiphasigen Proben auftretende wasserstoffreiche Phase sollte, wenn unsre Deutung sonst richtig ist, dem Minimumpunkt *l* entsprechen. Diese liegt somit (vgl. Abschnitt 7) bei Zimmertemperatur bei $c = 0{,}70$ und bei 90° bei $c = 0{,}65$.

---

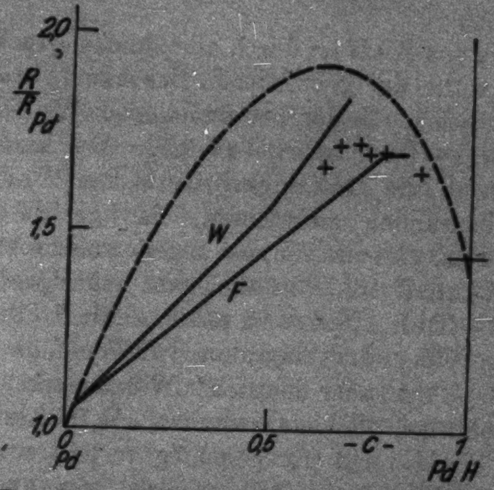
[1]) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. 82, S. 449. 1927.

Dieses Zustandsdiagramm bekommt eine gute Stütze durch eine, in Zusammenhang mit den Widerstandsmessungen (vgl. den nächsten Abschnitt) erhaltene Debyeaufnahme an einem elektrolysierten Drahte, der 24 Stunden nach der Elektrolyse untersucht wurde, wo gleichzeitig zwei wasserstoffreiche Phasen mit den Gitterkonstanten 4,067 und 3,991 auftraten.

Man findet in der Literatur eine Menge Beobachtungen über Inaktivität des Palladiums, womit verstanden wird, daß das Palladium die Fähigkeit verloren hat, bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff aus der Gasphase mit meßbarer Geschwindigkeit aufzunehmen. Diese Inaktivität erscheint in ausgeprägter Weise nur in kompaktem Pd, nicht in dem sehr feinverteilten. Man findet Angaben über das Auftreten und über die Möglichkeiten zum Aufheben der Inaktivität sowie auch Erklärungsversuche besonders bei Holt, Edgar und Firth. Wir haben auch selbst in mehreren Fällen diese Erscheinungen beobachtet. Ohne auf die Einzelheiten einzugehen, wollen wir darauf aufmerksam machen, daß die Ausbildung der stabilen Phase mit *c* gleich etwa 0,7 H/Pd in den äußeren Schichten der Proben eine solche Inaktivität hervorrufen kann, und daß dies uns die natürlichste Erklärung für die Inaktivität zu sein scheint.

9. Das Widerstands-Konzentrationsdiagramm

Für das Verständnis des Palladium—Wasserstoffsystems sehr wichtig finden wir die schon erwähnte (Abschn. 7) Erfahrung, daß der Widerstand, der bis etwa $c = 0{,}75$ H/Pd mit der Wasserstoffkonzentration zunimmt, bei noch größeren Wasserstoffkonzentrationen wieder abnimmt. Diese Widerstandsabnahme wird besonders auffallend über etwa $c = 0{,}85$, d. h. beim Annähern an die Konzentration $c = 1$ entsprechend der Zusammensetzung PdH. Dies ist nun, was zu erwarten wäre, für eine Mischkristallreihe Pd–PdH. Der Ansatz, daß wir eine solche Mischkristallreihe vor uns haben, hat uns schon im vorigen Abschnitt zu einem gewissen Verständnis des Druck-Konzentrationsdiagrammes geholfen, und er bringt auch Licht über andere Einzelheiten im Widerstandsdiagramm.



W = Wolf, *F* = Fischer, + Linde u. Borelius

Fig. 11

Wir stellen in der Fig. 11 aus früheren und eigenen Messungen ein solches Diagramm für Zimmertemperatur zusammen.

Die obere bogenförmige Kurve sei die Widerstandskurve, entsprechend ungeordneter Verteilung der H-Atome auf die Pd-Atome. Wir haben aber nur nahe dem reinen Pd und nahe dem PdH Anzeichen dafür, daß Teile dieser Kurve wirklich realisiert worden sind. An der Pd-Seite finden **Fischer**[1]) bei elektrolytischer Wasserstoffaufnahme und **Wolf**[2]) bei Gasaufnahme übereinstimmend einen ersten verhältnismäßig steil steigenden Kurventeil bis etwa $c = 0{,}03$. Die Ausgangsrichtung der Kurve in Fig. 11 ist, freilich mit großer Unsicherheit, aus ihren Messungen berechnet worden. Das Kurvenstück zunächst dem PdH ist nach den eigenen Messungen gezogen worden. Hier besteht eine Unsicherheit darin, daß wir die zu dem kleinsten erreichten Widerstand gehörende Konzentration nicht genau gemessen haben. Die Richtung kann deshalb mehr oder weniger falsch sein. Der mittlere, bogenförmige, noch nicht verwirklichte Teil der Kurve ist nur in Analogie mit den Widerstandskurven bei anderen Mischkristallreihen mit ungeordneter Atomverteilung gezogen worden. Er dürfte doch an der linken Seite (wie die Kurve *abcde* in Fig. 10) weitgehend realisierbar sein.

Die Kurve von **Wolf** ist durch allmähliche Drucksteigerung erhalten und sollte der gebrochenen Druckkurve *adfh* in der Fig. 10 entsprechen. In der Tat findet auch **Wolf** Brechungspunkte teils bei $c = 0{,}03$, teils bei $c = 0{,}50$. (**Beckmann**[3]) findet freilich, wenn er die Leitfähigkeitswerte von **Wolf** in einem Atomprozentdiagramme aufzeichnet, eine gerade Kurve von $c = 0{,}03$ H/Pd an. Ist die von uns angenommene Atomgruppierung Pd–PdH zutreffend, ist es aber ganz ungeeignet, das Atomprozent H/(Pd + H) als Abszisse zu wählen. Mit H/Pd als Abszisse finden wir im Widerstandsdiagramm von **Wolf** die Richtungsänderung bei $c = 0{,}50$ sehr deutlich.) Wir bemerken weiter, daß in dem zweiphasigen Gebiete zwischen $c = 0{,}03$ und $0{,}50$ die Punkte von **Wolf** recht unregelmäßig verteilt sind, während sie über $c = 0{,}50$ gut in Reihe liegen, was auch auf eine Änderung des Zustandes bei $c = 0{,}50$ hindeutet.

Die Kurve von **Fischer** ist durch fortgesetzte Elektrolyse erhalten worden und sollte die gebrochene Kurve *ablm* der Fig. 10 entsprechen. In Wirklichkeit findet **Fischer** zwei Brechungspunkte bei etwa $c = 0{,}03$ und $0{,}77$ und dazwischen eine gerade Kurve, entsprechend dem zweiphasigen Zustandsgebiet.

---

[1] F. Fischer, Ann. d. Phys. 20. S. 503. 1906.

[2] G. Wolf, Ztschr. phys. Chem. 87. S. 575. 1914.

[3] B. Beckman, Ann. d. Phys. 46. S. 481. 1915.

Die von uns gemessenen Punkte, die teils nach verschieden weit getriebener Elektrolyse bei Zimmertemperatur, teils nach Elektrolyse bei 90° und teils nach Erhitzung einer elektrolysierten Probe bei 130° und durch abwechselnde Widerstands- und Gitterkonstantbestimmungen (vgl. Tab. 6) gewonnen sind, sollen der Kurve *klm* der Fig. 10 entsprechen. Sie stehen mit den Messungen von Fischer in gutem Einklang.

Tabelle 6

Widerstand bei 18° und Gitterkonstante

R/R_{Pd}	Gitterkonstante
1,66	4,017
1,72	4,025
1,72	4,035
1,70	4,040
1,70	4,047
1,65	4,067

Zusammenfassung

1. Mit einer Debyekamera spezieller Konstruktion wurden die Gitterkonstanten des Palladiums in Wasserstoffatmosphäre vom Drucke zwischen 0,1 und 4 Atm. und bei Temperaturen zwischen 100° und 200° gemessen.

2. Es wurden dabei zwei Phasen beobachtet. Die eine mit Gitterkonstanten zwischen 3,888 Å (reines Pd) und 3,92, die andere mit Gitterkonstanten über 3,97. Die wasserstoffärmere Phase ist, auch nach früheren Erfahrungen, als in Pd gelöstes H aufzufassen, die wasserstoffreichere als reines oder übersättigtes Pd_2H. Dem Pd_2H kommt eine Gitterkonstante von etwa 3,978 zu.

3. Aus einer Diskussion früherer Arbeiten geht hervor, daß es wahrscheinlich zwei verschiedene Arten der Pd_2H gibt.

4. Unter geeigneten Umständen bildet sich noch eine dritte Phase, eine wie es scheint stetige Fortsetzung der (bei kleinen Konzentrationen leicht erhaltenen) Wasserstofflösung bis über die Konzentration des Pd_2H ($c = 0{,}50$ H/Pd) hinaus.

5. Elektrolytische Beladungen wurden mit variierten Stromdichten, Zeiten und Temperaturen (20° und 90°) ausgeführt und die Gitterkonstanten der beladenen Proben nach der Fokussierungsmethode röntgenographisch bestimmt.

6. Auch bei der elektrolytischen Beladung bildet sich eine wasserstoffreiche Phase über einen zweiphasigen Zwischenzustand aus. Diese Phase hat aber eine größere Gitterkonstante als die bei Gasaufnahme erhaltene (4,034 bei 20° und 4,023 bei 90°). Sie kann weiter übersättigt werden bis über die Gitterkonstante 4,07 hinaus.

7. Es wurde eine annähernd lineare Beziehung zwischen Wasserstoffkonzentration und Gitterkonstante gefunden.

8. Widerstands-Temperaturdiagramme zeigten sich als sehr lehrreich für das Studium der Ausbildung oder Auflösung der verschiedenen Phasen.

9. Bei Konzentrationen über etwa $c = 0{,}85$ H/Pd nimmt der Widerstand schnell ab, woraus auf einen verhältnismäßig kleinen Widerstand bei der Zusammensetzung PdH geschlossen wird.

10. Das Druck-Konzentrationsdiagramm wird unter der Voraussetzung diskutiert, daß das System Palladium—Wasserstoff als ein metallisches Mischkristallsystem mit den Komponenten Pd und PdH aufzufassen ist, in dem (wie in den von Johansson und Linde untersuchten Systemen CuAu, CuPd und CuPt) sowohl geordnete als ungeordnete Verteilung der Komponenten auf die Gitterpunkte möglich sein sollte.

11. Ein auf Grund früherer und eigener Messungen entworfenes Widerstands-Konzentrationsdiagramm wird unter derselben Voraussetzung gut verständlich.

Stockholm, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, September 1927.

Zusatz bei der Korrektur

1. Für die ganze Untersuchung ist reinstes Pd von Heraeus benutzt worden.

2. In der oberen Fig. 8 ist die Widerstandsskala unrichtig. Statt 1,0—1, 5—2, 0—2,5 soll stehen 1,0—1, 4—1, 8—2,2.

3. Die aus Fig. 7 erhaltene Gitterkonstante des PdH (4,094 Å) kommt der des Silbers sehr nahe. Dies ist eine weitere Stütze unserer Annahme von der Existenz des Pd als atomares Gebilde im Gitter. Ein „Pseudoatom" PdH sollte nämlich nach Grimm (Ztschr. f. Elektrochem. 31. S. 474. 1925) silberähnlich sein.

(Eingegangen 26. September 1927)

4. *Über Stromverdrängung in zylindrischen Leitern von allgemeiner Querschnittsform;*

von F. Noether

Die Stromverdrängung in zylindrischen, von Wechselstrom durchflossenen Leitern ist in 2 Fällen ein so einfaches Problem, daß es längst in allen einschlägigen Lehrbüchern behandelt ist. Nämlich im axialsymmetrischen Fall, wenn der Querschnitt ein Kreis ist, oder im eindimensimalen Fall eines bandförmigen Leiters, dessen Breite sehr groß ist gegen seine Dicke. Dagegen ist die Behandlung ungleich schwieriger, wenn ein Querschnitt von allgemeiner Gestalt vorliegt.

Den Weg, auf dem dann die Aufgabe zu formulieren und zu lösen ist, habe ich in dem eben im Erscheinen begriffenen Bd. 13 des Handbuchs der Physik (S. 96f.) dargestellt, und möchte ihn hier noch einmal angeben, weil sich eine kürzlich an dieser Stelle erschienene Arbeit[1]) mit dem Fall des allgemeinen rechteckförmigen Querschnitts beschäftigt, deren Ansatz ich aber nicht für richtig ansehe.

Die Leiterachse falle in die z-Richtung und der Querschnitt sei ein beliebiges Flächenstück f in der x-y-Ebene. Die Stromdichte (bzw. elektrische Feldstärke) ist dann S_z (bzw. $\mathfrak{E}_z$), und in der Querschnittsebene liegen die magnetischen Feldkomponenten $\mathfrak{H}_x$, $\mathfrak{H}_y$. Ferner sei λ die Leitfähigkeit, μ die Permeabilität des Materials, ω die Kreisfrequenz des Wechselstroms, und zur Abkürzung sei $\alpha^2 = 4\pi\omega\lambda\mu$ gesetzt. Der Zeitfaktor wird für alle Größen mit $e^{i\omega t}$ angesetzt $(i = \sqrt{-1})$.

Die **Maxwellschen** Gleichungen lauten nun:

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{rot} \mathfrak{H} = \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} = 4\pi S_z$$

und

$$\text{(2)} \qquad \operatorname{rot} \mathfrak{E} = -\mu \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t},$$

$$\text{d. h.} \quad \frac{1}{\lambda} \frac{\partial S_z}{\partial y} = -i\omega\mu\mathfrak{H}_x, \qquad \frac{1}{\lambda} \frac{\partial S_z}{\partial x} = i\omega\mu\mathfrak{H}_y.$$

Aus (1) und (2) folgt für S_z (wir lassen den Index z weiterhin weg):

---

[1] M. J. O. **Strutt**, Stromverdrängung in rechteckigen Leitern; Ann. d. Phys. 83. S. 979. 1927.

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} = 4\pi\,\omega\,\lambda\,\mu\,i\,S = i\,\alpha^2 S. \tag{3}$$

Diese Gleichung gilt im Innengebiet des Leiterquerschnitts. Da aber keine weiteren Randbedingungen für die Stromverteilung vorliegen, außer der Vorgabe des Gesamtstroms J, so ist hieraus S natürlich noch nicht eindeutig bestimmt. Das magnetische Feld muß daher hinzugenommen und so bestimmt werden, daß es überall, auch an der Begrenzung des Querschnitts, den Stetigkeitsbedingungen entsprechend verläuft und im Unendlichen so zu 0 abnimmt, wie es dem Ampèreschen Gesetz entspricht (d. h. mit $(x^2 + y^2)^{-1/2}$). Wegen der überall gültigen Beziehung:

$$\operatorname{div}(\mu\mathfrak{H}) = \mu\left(\frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial y}\right) = 0,$$

kann im Innen- und Außengebiet gesetzt werden:

$$\mu\mathfrak{H}_x = -\frac{\partial \varphi}{\partial y}; \quad \mu\mathfrak{H}_y = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \tag{4}$$

woraus durch Vergleich mit (2) hervorgeht, daß die „Flußfunktion φ“ im Innern des Querschnitts bis auf eine additive Konstante mit $S/i\,\omega\,\lambda$ übereinstimmt. Wir setzen also hier:

$$\varphi = \frac{1}{i\,\alpha^2}(4\pi\,\mu\,S - C) \tag{5}$$

und erhalten damit für das Innere des Querschnitts aus (3):

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = -4\pi\,\mu\,S = i\,\alpha^2\varphi + C, \tag{6}$$

für das ganze Außengebiet dagegen, wo kein Strom vorhanden ist ($\lambda = 0$):

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0. \tag{7}$$

Endlich ist μ im Außengebiet als 1 anzunehmen und am Rande $\frac{\partial \varphi}{\partial s}$ und $\frac{1}{\mu}\,\frac{\partial \varphi}{\partial n}$ stetig. Wegen der Vorgabe des Gesamtstromes ist ferner für eine beliebige, um den ganzen Querschnitt herum geschlossene Linie:

$$\oint \mathfrak{H}\,d\,s = \oint \frac{\partial \varphi}{\partial n}\,d\,s = 4\pi J. \tag{8}$$

Die vollständige Durchführung der Aufgabe würde die Angabe einer speziellen Form des Querschnitts voraussetzen und wird immer recht mühsam sein. Prinzipiell kommen in Betracht: Bei kleinem α eine Potenzentwicklung nach α (Neumannsche Entwicklung); bei großem α eine asymptotische

Näherung; ferner auch allgemein eine Entwicklung nach zugehörigen Eigenfunktionen.

Die asymptotische Näherung erhält man durch folgende Überlegung: Je größer der Parameter α, desto mehr wird die Strömung an die Oberfläche des Leiters gedrängt, das Innere also nach (2) auch vom magnetischen Feld frei. Der Stetigkeit wegen muß dann auch außen längs der Leiteroberfläche die Normalkomponente des magnetischen Feldes verschwinden, während die Tangentialkomponente wegen der Stromschicht längs der Oberfläche nach dem Ampèreschen Gesetz unstetig werden kann. Nach (2) folgt daher, daß die Stromdichte längs der Oberfläche selbst konstant wird, da die Oberfläche eine magnetische Kraftlinie wird, die mit den Kurven konstanter Stromdichte übereinstimmen. (Aber die „Dicke" der Stromschicht wird nicht konstant.) Man kann also im Falle großer α^2 die Stromverteilung aus der Gl. (8), mit der Randbedingung $S =$ const. längs der Oberfläche und vorgegebenem Gesamtstrom, ermitteln, ohne das Feld im Außengebiet zu berücksichtigen. Für diese Aufgabe existieren bekannte Lösungsmethoden, wie ja auch die eingangs erwähnten einfachen Fälle so behandelt werden.

Die Potenzentwicklung bei kleinem α (oder auch die allgemeine Eigenfunktionsentwicklung) erhält man am übersichtlichsten durch die Formulierung der Aufgabe als einer Integralgleichung. Diese läßt sich prinzipiell immer aufstellen; wir begnügen uns jedoch der Kürze halber mit dem Falle, daß $\mu = 1$ sei auch im Innern des Leiters, also kein eiserner Leiter vorliegt. Dann ist auch am Rande φ und $\partial \varphi / \partial n$ stetig und nach (6), (7) läßt sich φ als ein über die Punkte ξ, η des Querschnitts f erstrecktes Integral darstellen:

$$\varphi = -2\mu \int_f S(\xi, \eta) \log \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2}\, d\xi\, d\eta . \tag{9}$$

(Im Falle des eisernen Leiters müßte an Stelle des Logarithmus ein komplizierterer [aber gleichfalls symmetrischer] „Kern" treten, der die Übergangsbedingungen am Rande befriedigen müßte.) Also ergibt sich für die Stromverteilung S selbst mittels (5) die im Querschnitt f gültige Integralgleichung:

$$S(x,y) + \frac{i\alpha^2}{2\pi} \int_f S(\xi, \eta) \log \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2}\, d\xi\, d\eta = k . \tag{10}$$

Die Konstante k auf der rechten Seite $(= C/i\,\alpha^2\mu)$ macht die Aufgabe zu einer inhomogenen und ist so zu bestimmen, daß der Gesamtstrom im Querschnitt $= J$ wird.

Aus allgemeinen Sätzen geht hervor, daß diese Integralgleichung für jeden physikalisch möglichen, d. h. positiven Wert α^2 lösbar ist. Denn dies gilt für jede symmetrische Integralgleichung, wenn der Faktor vor dem Integral nicht reell ist. Insbesondere ergibt sich für $\alpha^2 = 0$ (Gleichstrom) die gleichförmige Verteilung $S = k = J/f$. Indem man diesen Wert unter dem Integral für $S(\xi, \eta)$ einsetzt, bekommt man für kleine α^2 eine zweite Näherung und so fortfahrend die Lösung in Form einer Potenzreihe (Neumannsche Reihe) nach α^2, die für hinreichend kleine α^2 konvergent ist.

Den beim Kreisquerschnitt üblichen Potenzentwicklungen der Besselschen Funktionen würde hier die Lösung der Integralgleichung mittels Fredholmscher Reihen entsprechen, die im Prinzip immer anwendbar ist.

In der oben zitierten Arbeit von Strutt ist nicht das äußere Magnetfeld zur Berechnung herangezogen, sondern statt dessen eine Randbedingung: $S =$ const. längs der Querschnittsberandung eingeführt. Wie man sieht, ist dies von unserem Standpunkt nur als asymptotische Näherung berechtigt. Denn im allgemeinen bekommt man zwar aus dieser Bedingung eine bestimmte Stromverteilung; wenn man aber dann nach Gl. (9) und (4), d. h. mittels des Biot-Savartschen Gesetzes, hieraus das Magnetfeld berechnet, so genügt dieses nicht direkt der Gl. (2) (dem Faradayschen Gesetz). Um vielmehr Übereinstimmung zu erzwingen, müßte man auch außerhalb des gegebenen Leiters noch eine bestimmte felderzeugende Stromdichte annehmen, also die Gl. (7) fallen lassen. Eine solche Formulierung erscheint aber der natürlichen Fragestellung nicht angemessen.[1]

Breslau, September 1927.

---

[1] Nachträglich wurde ich auf die Arbeit von H. Schwenkhagen: Stromverdrängung in rechteckigen Querschnitten; Archiv f. Elektrotechnik 17. S. 537. 1927 aufmerksam. Die Arbeit enthält keine exakte Formulierung des Ansatzes, führt aber in der Hauptsache ein Näherungsverfahren durch, das etwa darauf hinauskommt, unsere Integralgleichung (10) durch eine Summengleichung zu ersetzen, sowie ausführliche Vergleichsmessungen.

(Eingegangen 30. September 1927)

5. *Über den Durchgang langsamer Kathodenstrahlen durch Metalle;*

von A. Becker

Es liegt bis jetzt keine sichere Erfahrung über die Durchlässigkeit fester Metalle für langsame Kathodenstrahlen vor, die nach kleinen Geschwindigkeiten hin über die frühen Beobachtungen Hrn. **Lenards**[1]), welche eine Durchlässigkeit dünnster Gold- und Aluminiumschichten gerade noch bis zu Geschwindigkeiten von 3000 bis 4000 Volt herab feststellen konnten, hinausginge. Es hat dies offenbar seinen Grund vorwiegend in der Schwierigkeit der Beschaffung und Handhabung geeigneter Schichten derjenigen geringen Dicken, welche für solche Untersuchungen in Betracht kommen.

Nachdem es in neuerer Zeit gelungen war, wohldefinierte, hinsichtlich der Dicke homogene dünnste Metallhäute herzustellen[2]), schien es weniger aussichtslos, das Problem mit Erfolg in Angriff zu nehmen. Über die bei diesem Versuch bis jetzt erzielten Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden. Das genauer untersuchte Geschwindigkeitsgebiet liegt zwischen 100 und 4500 Volt; in einzelnen Fällen erstreckt es sich bis zu 2 Volt herab. Die Strahlerzeugung erfolgt glühelektrisch, um die Strahlintensität in sehr weiten Grenzen variieren zu können. Als Absorptionsmedien kommen die Metalle Nickel, Gold und Aluminium zur Verwendung.

Die Versuche lassen in qualitativer Hinsicht die für das untersuchte Geschwindigkeitsgebiet charakteristischen Verhältnisse klar erkennen. Sie führen außerdem zu einer Reihe quantitativer Feststellungen, die die bisherige Kenntnis des Kathodenstrahldurchgangs durch feste Medien wesentlich erweitern. Sie zeigen schließlich, daß das Verhalten der Metalle

---

1) **P. Lenard**, Ann. d. Phys. 12. S. 462. 1903.

2) **C. Müller**, Sitzber. Preuß. Ak. d. Wiss. phys.-math. Kl. 1925, S. 464; **K. Lauch** u. **W. Ruppert**, Physik. Ztschr. 27. S. 452. 1926.

langsamen Kathodenstrahlen gegenüber nicht lediglich durch deren Masse oder auch durch die chemische Natur bestimmt wird, sondern daß offenbar auch deren besondere physikalische Struktur eine Rolle spielt und zu bemerkenswerten selektiven Erscheinungen führen kann, die an Schichten genauer definierter Struktur noch weiter zu untersuchen sind.

I. Versuchsanordnung

Zu den Versuchen haben zwei im Prinzip gleiche und nur in der konstruktiven Ausführung verschiedene Anordnungen gedient, von denen die eine durch Fig. 1 veranschaulicht wird.

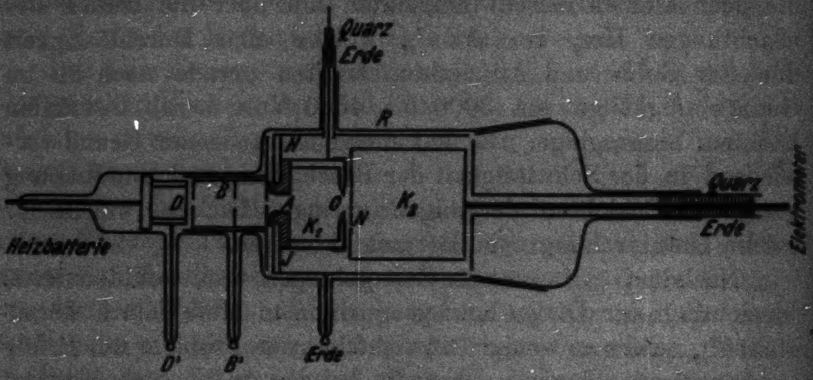


Fig. 1

Der an einem glühenden Wolframband *D* entstehende Kathodenstrahl tritt nach scharfer Ausblendung durch ein Blendensystem *B* als zylindrisches Bündel von etwa 1 mm Durchmesser in den Meßraum ein. Dieser wird von einer in der Glasröhre *R* befindlichen geerdeten Messinghülle *H* begrenzt, in welche zwei voneinander und gegen Erde isolierte Metallkäfige K_1 und K_2 eingebaut sind. K_1 kann mit einem Quadrantelektrometer oder einem Galvanometer in Verbindung gesetzt werden, während K_2 dauernd zu einem zweiten Quadrantelektrometer geleitet ist. Die zu messende Metallschicht bedeckt entweder die Öffnung *A* oder die Öffnung *O* des Käfigs K_1.

Die Strahlbeschleunigung erfolgt zwischen *D* und *B* mit Hilfe einer an den Zuführungen *D' B'* angelegten Spannungsdifferenz. Zu deren Erzeugung dienen Spannungsbatterien bis 2500 Volt und eine Gleichstromhochspannungsmaschine, die maximal 3500 Volt liefert. Alle benutzten Spannungen werden während der Versuche dauernd mit Hilfe statischer Voltmeter bzw. dynamischer Präzisionsinstrumente gemessen und kontrolliert. Die erforderlichen Zuführungen sind soweit möglich in das Glas der Versuchsröhre eingeschmolzen. Die zu den Elektrometern führenden Elektroden haben Quarzisolation. Der Käfig K_1 ist auf der Vorderplatte von H mit Hilfe eines eingeschraubten Bernsteinrings J genau zentrisch befestigt. Zur Evakuation dient eine große Stahldiffusionspumpe, die während der Beobachtung dauernd in Gang ist; zur Kühlung dient flüssige Luft.[1])

Die zweite der benutzten Anordnungen unterscheidet sich von der eben betrachteten insbesondere dadurch, daß sie eine leichtere Auswechslung und Prüfung der Metallfolien ermöglicht, dafür aber nur galvanometrische und nicht auch elektrometrische Messung der Ladungen von K_1 zuläßt.

II. Meßverfahren

Die beabsichtigte Untersuchung erfordert die Feststellung sowohl der *Menge* als der *Geschwindigkeiten* der aus der Rückseite einer betrachteten Schicht austretenden Elektronen. Hieraus soll soweit möglich auf die Durchlässigkeit der Schicht bzw. die Strahlabsorption, auf die Geschwindigkeitsänderungen und die damit zusammenhängenden Energieumsetzungen geschlossen werden.

1. *Messung der austretenden Elektronenmenge.* — Es wird hierzu die hintere Öffnung O des Käfigs K_1 mit der zu untersuchenden Schicht völlig abgedeckt. Die aus ihr hinten austretenden Elektronen werden vom Käfig K_2 aufgenommen und durch das Elektrometer gemessen. Dieser Käfig hat so große Dimension, daß ein Elektronenverlust durch die verhältnismäßig große Auffangeöffnung praktisch unwesentlich ist. Ebensowenig ist, wie Kontrollversuche zeigen, mit einer fühlbaren Störung durch Rückdiffusion oder Sekundärstrahlerregung an dem sehr feindrähtigen und dünn berußten Netz N zu rechnen, das wesentlich weniger als 1 v. H. der ankommenden Elektronen abfängt.

---

[1]) Dieselbe ist wiederum sehr entgegenkommend von der I. G. Farbenindustrie in Ludwigshafen zur Verfügung gestellt worden.

Gleichzeitig mit K_2 erhält auch der Käfig K_1 eine negative Ladung, die bei guter Durchlässigkeit der Metallfolie elektrometrisch, andernfalls galvanometrisch gemessen wird. Diese Messungen müssen bei vollständiger Feldfreiheit bzw. Abwesenheit eines elektronenverzögernden Feldes zwischen beiden Käfigen ausgeführt werden, damit keinerlei Behinderung des Elektronenaustritts aus der Meßschicht vorhanden ist. Eine etwaige Kontaktpotentialdifferenz zwischen K_1 und K_2 muß also bekannt und, falls sie elektronenverzögernd wirkt, kompensiert werden. Da die von K_1 aufgenommenen Elektronenladungen meist viel größer sind als die von K_2 aufgenommenen, so muß die bei elektrometrischer Messung beider Ladungen infolge geringer Aufladung der Käfige auftretende Spannungsdifferenz, da sie elektronenbeschleunigend wirkt, nicht berücksichtigt werden.

Die Summe der beiden Ladungen von K_1 und K_2 gibt streng, unbeeinflußt von Rückdiffusion und Sekundärstrahlung, die gesamte Elektronenmenge an, welche bei jedem einzelnen Versuch in den Käfig K_1 eintritt. Man erhält hieraus die auf die Folie bei O auftreffende Menge, wenn eine kleine, bei unbedeckter Öffnung zu findende Korrektion angebracht wird, welche denjenigen Teil der Strahlung berücksichtigt, der infolge Streuung am letzten Blendenrand unmittelbar die Wände von K_1 trifft.

Die Beobachtung ist nur dann verwertbar, wenn der Käfig K_2 tatsächlich nur solche Elektronen empfängt, die aus der Rückseite der Metallfolie austreten, wenn also keine Elektronen auf irgendwelchen andren Wegen zu ihm gelangen. Da die Elektronenmenge *vor* der Schicht meist viel größer ist als *hinter* ihr, so würde ein auf irgendwelchen Umwegen erfolgendes Eindringen schon eines kleinen Bruchteils der von der Strahlquelle gelieferten Elektronen in den Raum von K_2 eine empfindliche Störung des Versuchs bedeuten. Es zeigt sich, daß es sehr sorgfältiger Abschirmung von K_2 bedarf, um diese Fehlerquelle vollständig auszuschalten, da langsame Elektronen durch wiederholte Reflexion an festen Wänden unschwer lange Umwege zurücklegen können.

Zur Prüfung wird die Öffnung O mit dickeren Metallschichten bedeckt, die mit möglichst intensiven Kathodenstrahlen bestrahlt werden. Die benutzten Anordnungen zeigten beispielsweise keine meßbare Aufladung von K_2, wenn O mit einem Aluminiumblech von 50 μ Dicke oder mit einer Nickelfolie von 1,8 μ Dicke bedeckt wurde und Kathodenstrahlintensitäten bis zu 10^{-5} Weber bei einer Variation der Geschwindigkeit von 10 bis 4500 Volt benutzt wurden. Die besprochene Fehlerquelle ist hiernach völlig ausgeschaltet. Der Versuch zeigt gleichzeitig, daß die genannten Medien von den Strahlen des ganzen benutzten Geschwindigkeitsbereichs zweifellos weniger als 10^{-10} der auffallenden Intensität hindurchlassen. Er zeigt ferner, daß in diesen Fällen auch keine Mitwirkung von Hochfrequenzstrahlung merkbar wird.

Eine weitere Voraussetzung der Brauchbarkeit einer Messung ist die der *Lochfreiheit*, strenger der *Dickenhomogenität* der Schicht. Eine *optische Prüfung* derselben vor und nach dem Versuch ist naturgemäß unerläßlich. Diese Prüfung führt zweifellos bei durchsichtiger Schicht zu einiger Sicherheit in ihrer Beurteilung. Bei dickeren Schichten läßt die Prüfung im vollen Sonnen- oder Bogenlicht zwar im allgemeinen noch sehr kleine etwa vorhandene Löcher entdecken; feinste Poren können aber immerhin, ebenso wie auch bei durchsichtiger Schicht, der Wahrnehmung entgehen. Es ist daher erforderlich, die optische Untersuchung durch eine *Prüfung auf Gasdurchlässigkeit* zu ergänzen. Bei dünnsten Schichten ist dies allerdings nicht ohne Schwierigkeit durchführbar.

Man muß daher versuchen, auch aus dem Verhalten der Schichten gegenüber den Kathodenstrahlen selbst Kriterien zu entnehmen, die eine Beurteilung der Schicht ermöglichen. Solche lassen sich in der Tat mehrere finden, worauf wir im folgenden zurückkommen werden.

2. *Bestimmung der Strahldurchlässigkeit.* — Bezeichnet man der Anschaulichkeit halber mit K_1 bzw. K_2 die von den entsprechenden Käfigen bei einer Messung aufgenommenen Ladungen, und ist m der Bruchteil der in K_1 eintretenden Elektronenmenge, welcher die Fläche der Öffnung O trifft, so stellt $m \cdot [K_1 + K_2]$ die auf die Metallschicht auftreffende Menge dar. Dieselbe kommt nur dann restlos für die Durchlässigkeitsbestimmung in Betracht, wenn eine einheitliche Elektronengeschwindigkeit vorliegt. Die Geschwindigkeits-

messung, auf die im folgenden einzugehen sein wird, zeigt nun, daß neben der weit überwiegenden Menge von Elektronen, deren Geschwindigkeit durch die beschleunigende Spannungsdifferenz bestimmt und als praktisch einheitlich anzusehen ist, stets ein kleiner, mit der Geschwindigkeit der Hauptmenge variierender Bruchteil sehr langsamer, sekundärer Elektronen vorhanden ist. Dieser Bruchteil $(1 - p)$ ist bei der Durchlässigkeitsbestimmung, solange sie merklich höhere Strahlgeschwindigkeiten betrifft, in Abzug zu bringen, so daß für die *auffallende* Menge der Betrag von $m \cdot p \cdot [K_1 + K_2]$ in Rechnung zu setzen ist.

Es ist weiter zu beachten, daß die durch K_2 gemessene Elektronenmenge nicht einfach identisch ist mit der Menge derjenigen primären Elektronen, welche die Schicht zu durchdringen vermögen, sondern daß sie auch alle sekundären Elektronen umfaßt, welche aus der Hinterfläche austreten. Deren relativer Anteil $(1 - q)$ ist mit Hilfe der Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilung der austretenden Elektronen bestimmbar. Es ist dann auch die die Schicht durchdringende Primärmenge $q \cdot K_2$ bekannt.

Der Ausdruck $\frac{q}{m p} \cdot \frac{K_2}{K_1 + K_2}$ stellt das wahre Verhältnis der durch die Schicht hindurchtretenden und der auf sie auffallenden Elektronenmenge dar. Er kann als praktisches Maß der Durchlässigkeit der Schicht gelten. Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten des Mediums ist er im gegenwärtigen Fall der vorliegenden Versuche nicht unmittelbar geeignet. Denn einerseits bleibt die Rückdiffusion der Strahlen unbeachtet, und andrerseits sind die benutzten Schichten für das untersuchte Geschwindigkeitsgebiet der Strahlen schon so dick, daß beträchtliche Geschwindigkeitsverluste auftreten und der nach obigem berechnete Absorptionskoeffizient keiner einheitlichen Geschwindigkeit zugeordnet werden könnte. Den so berechneten Werten darf indes immerhin eine gewisse Bedeutung zuerkannt werden, solange die Schwierigkeiten, die einer direkten einwandfreien Bestimmung der Absorptionskoeffizienten im Wege stehen, nicht überwunden sind. Sie stellen nämlich, wenn sie jeweils der Geschwindigkeit der auffallenden Strahlen zugeordnet werden, Maximalwerte dar, unterhalb deren die richtigen Absorptionskoeffizienten liegen.

3. *Geschwindigkeitsmessung.* — Die Methode der Geschwindigkeitsmessung der vom Käfig K_2 aufgefangenen Elektronen besteht darin, daß zwischen K_1 und K_2 ein verzögerndes elektrisches Feld meßbar veränderlicher Stärke angelegt wird, während zwischen B und K_1 durchweg Feldfreiheit erhalten bleibt. Es kommen hierfür zwei Schaltungen in Betracht, die in einer früheren Arbeit[1]) ausführlich beschrieben worden sind. Sind die beiden Öffnungen A und O des Käfigs K_1 unbedeckt, so daß die einfallende Strahlung zur Untersuchung kommt, oder befindet sich die Meßschicht auf der Öffnung A des Käfigs K_1, so kommen die wahren Elektronengeschwindigkeiten zur Messung. Bedeckt die Meßschicht dagegen die Öffnung O, so kommen auch die schief aus ihr austretenden Elektronen zur Messung, und man erhält die Verteilung der Normalkomponenten der Geschwindigkeiten. Da die Geschwindigkeitsmessungen meist im Zusammenhang mit Durchlässigkeitsmessungen ausgeführt worden sind, so kommen im folgenden vorzugsweise die Normalkomponenten zur Betrachtung. Die gegenwärtig wichtigen Schlußfolgerungen aus diesen Messungen würden bei Betrachtung der vollen Geschwindigkeiten ganz dieselben bleiben.[2])

Daß etwaige Kontaktpotentialdifferenzen zwischen den Elektroden des Meßfelds zu berücksichtigen sind, ist schon oben hervorgehoben worden. Man bestimmt sie leicht dadurch, daß man die Beobachtung auf kleine elektronen*beschleunigende* Meßfelder ausdehnt. Die jeweils angelegten, durch das Voltmeter meßbaren Spannungsdifferenzen sind dann entsprechend zu korrigieren, um die wahren Spannungsdifferenzen im Meßfeld zu erhalten. Die folgenden Angaben beziehen sich durchweg auf die korrigierten Werte.

III. Messungen an homogenen Nickelschichten

Für die Messungen standen mehrere völlig einwandfreie Nickelfolien von etwa 0,04 μ Dicke zur Verfügung.[3]) Dieselben waren elektrolytisch hergestellt, völlig glatt auf runden Kupferrähmchen von 6 mm Innendurchmesser aufgespannt und, wie die optische Untersuchung zeigte, in der Dicke vollkommen homogen.

---

[1]) A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 257. 1925.

[2]) Über die Beziehungen zwischen der Verteilung der vollen Geschwindigkeiten und ihrer Normalkomponenten vgl. A. Becker, Ann. d. Phys. 58. S. 393. 1919.

[3]) Ich verdanke dieselben teilweise dem freundlichen Entgegenkommen von Hrn. Dr. C. Müller, teilweise wurden sie von dem Laboratorium Dr. K. Mey bezogen.

a) Durchlässigkeit

Um etwaige Veränderungen während der Bestrahlung zu erkennen, wurden die Messungen wiederholt bei zu- und abnehmender Strahlgeschwindigkeit ausgeführt, wobei vielfach auf eine als Bezugspunkt festgehaltene Geschwindigkeit zurückgegangen wurde. Namentlich beim Übergang zu den kleinen Geschwindigkeiten waren immer nach längerer Beobachtung Veränderungen zu erkennen, die — offenbar infolge der starken Strahlabsorption in diesem Gebiet — mehrfach zu einer Zerstörung der Schicht führten. Es war daher mehrmals während der Versuche eine Auswechslung der Schicht erforderlich.

Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Fig. 2 durch die Kurven a und a' dargestellt. Sie vereinigen die Beobachtungen an drei gleichdicken Schichten. Die Abszissenwerte geben die Voltgeschwindigkeiten der auffallenden Strahlen an. Die Ordinaten verzeichnen das Verhältnis der aus der Schicht insgesamt hinten austretenden (K_2) und der auf sie vorn auffallenden, wie oben angegeben korrigierten Elektronenzahl ($m p [K_1 + K_2]$). Die Kurve a' stellt die in vergrößertem Maßstab gezeichnete Fortsetzung der Kurve a nach kleinen Geschwindigkeiten hin dar.

Es liegt, wie man sieht, im ganzen untersuchten Geschwindigkeitsbereich von 100—4300 Volt ein glatter Verlauf der Kurven vor. Irgendwelches selektive Verhalten ist mit Sicherheit nirgends zu erkennen. Sollte ein solches infolge der verhältnismäßig großen benutzten Geschwindigkeitsintervalle sich der Beobachtung entzogen haben, so könnte es jedenfalls nur wenig ausgeprägt sein, und in solchem Falle würde auch bei Verwendung viel kleinerer Intervalle die erzielte, aus der Lage der Beobachtungspunkte ersichtliche Versuchsgenauigkeit kaum ausreichen, es genügend sicherzustellen.

Die Übereinstimmung der mit den einzelnen Schichten erhaltenen Ergebnisse ist sehr befriedigend. Zufällige Verschiedenheiten in den Eigenschaften der Schichten machen sich also meist nicht bemerkbar. Es ist daher kaum zweifelhaft, daß der beobachtete Verlauf als charakteristisch für eine homogene einwandfreie Nickelschicht der benutzten Dicke und der erwähnten Herstellungsart angesehen werden darf. Eine größere Unsicherheit tritt nur bei den kleinsten Geschwindigkeiten auf; wir werden auf deren Ursachen an späterer Stelle (III, b 2) zu sprechen kommen.

Um aus den Kurven die Abhängigkeit der „Durchlässigkeit“ von der Strahlgeschwindigkeit zu ermitteln, bedarf es der Abtrennung der Sekundärelektronen aus der die Schicht verlassenden Gesamtelektronenmenge K_2. Die Möglichkeit dieser Abtrennung beruht auf dem Geschwindigkeitsunterschied der sekundären und primären Elektronen, der im allgemeinen auch dann noch deutlich hervortritt, wenn die Primärelektronen bereits erhebliche Geschwindigkeitsverluste im untersuchten Medium erlitten haben.1)

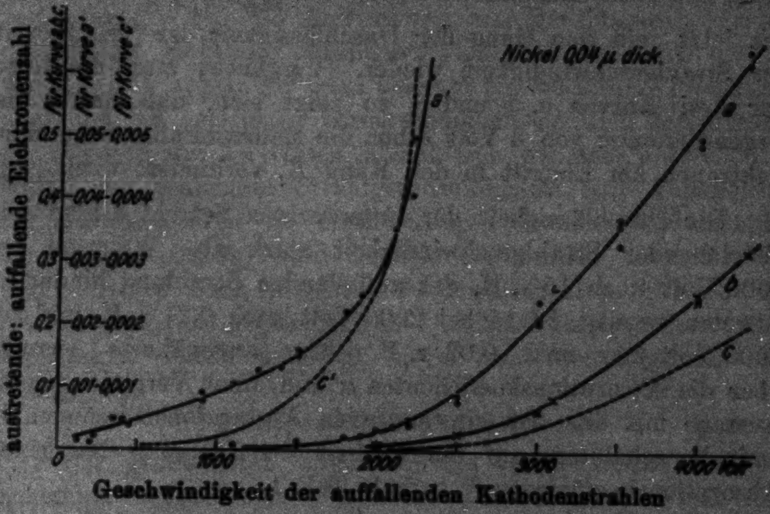


Fig. 2

Daß im austretenden Strahl tatsächlich ein großer Anteil an sehr kleinen Geschwindigkeiten vorhanden ist, zeigt sich sofort, wenn ihm ein schwaches elektrisches Feld entgegengestellt wird. Die vom Käfig K_2 aufgefangene Elektronenmenge nimmt dann stark ab. Beispielsweise geht Kurve *a*

---

1) Vgl. A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 228. 1925.

durch Anlegen einer Gegenspannung von 4 Volt zwischen K_1 und K_2 in die viel tiefer liegende Kurve *b* (Fig. 2) über.

Um alle Sekundärstrahlen auszuschalten, muß das Ergebnis eingehender Geschwindigkeitsmessung, das wir im folgenden Abschnitt b) im einzelnen nachweisen, berücksichtigt werden (vgl. Tab. 2). Es geht dann Kurve *a* in *c* und *a'* in *c'* über. Die beiden gestrichelten Kurven *c* und *c'* geben also den Gang des oben betrachteten Ausdrucks $\frac{q}{mp} \frac{K_2}{K_1 + K_2}$ und damit jetzt rein den Gang der Durchlässigkeit der Schicht mit der Strahlgeschwindigkeit wieder. Vergleicht man die Lage der drei Kurven *a*, *b* und *c*, so zeigt sich, daß durch die Gegenspannung von 4 Volt schon die Mehrzahl aller Sekundärelektronen am Eintritt in den Käfig K_2 verhindert wird.

Die Durchlässigkeit der untersuchten Schicht nimmt mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit stark ab. Während bei 4000 Volt noch 15 v. H. der auffallenden Strahlung hindurchzutreten vermag, ist es bei 2000 Volt noch 0,27 v. H. und bei 1000 Volt nur noch 0,02 v. H. Eine angenäherte Aussage über die Absorptionskoeffizienten α und einen Vergleich dieser Aussage mit den aus einwandfreien Absorptionsmessungen in Luft hergeleiteten, auf die Einheit der Dichte D bezogenen Absorptionskoeffizienten[1]) enthält Tab. 1.

Tabelle 1

Strahlgeschwindigkeit		Nickel		Luft
V Volt	v Lg.	α cm^{-1}	α/D $\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{g/cm}^3}$	α/D $\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{g/cm}^3}$
		kleiner als		
4000	0,124	$4{,}7 \cdot 10^5$	$5{,}2 \cdot 10^4$	$3{,}5 \cdot 10^5$
3000	0,110	8,0	9,0	6,5
2000	0,0883	14,8	16,6	12,0
1000	0,0626	21,3	23,9	23
500	0,0442	24,3	27,3	50

---

[1]) Nach P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen, Tab. III. S. 562. Heidelberg 1918 und 1925; vgl. auch P. Lenard u. A. Becker, Kathodenstrahlen, Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien u. F. Harms, Tab. 9. S. 178. 1927.

Die angegebenen Werte von α/D sind für die Nickelschicht rund 10 mal kleiner als für Luft. Da sie, wie wir oben zeigten, eine obere Grenze darstellen, die zweifellos lange nicht erreicht wird, so ist der Unterschied in Wirklichkeit offenbar noch erheblich größer. Dieses Ergebnis ist qualitativ in Einklang mit älteren Versuchen an Strahlen von etwa $^1/_3$ Lichtgeschwindigkeit (Lg), welche unzweifelhaft ergeben haben, daß die Absorption des Aluminiums gegenüber Luft um etwa 20 v. H. geringer ist als massenproportional.[1] Es zeigt ferner, daß die Abweichung von der Massenproportionalität mit sinkender Strahlgeschwindigkeit erheblich wächst, wie dies seit langem für Gase bekannt ist, wo diese Abweichung aber erst bei geringerer Geschwindigkeit deutlich hervortritt.[2]

Ebenso wie bei Gasen macht sich bei dem untersuchten Metall mit sinkender Strahlgeschwindigkeit eine Annäherung der Durchlässigkeit an einen unteren Grenzwert bemerkbar, der verhältnismäßig bald erreicht zu werden scheint. Wie weit derselbe nach kleinsten Geschwindigkeiten hin erhalten bleibt, lassen die gegenwärtigen Durchlässigkeitsbestimmungen noch nicht entscheiden (vgl. hierzu auch den folgenden Abschnitt b2).

b) Elektronengeschwindigkeiten

Wir gehen jetzt näher auf die an den oben benutzten Schichten ausgeführten Geschwindigkeitsmessungen und ihre Verwertung ein.

1. *Die Abtrennung der Sekundärstrahlung.* — Wir betrachten hierzu die in Fig. 3 zusammengefaßten Meßergebnisse. Die ausgezogenen Kurven geben für sieben verschiedene Geschwindigkeiten der auffallenden Strahlen, die jeweils beigeschrieben sind, den Gang der aus der Nickelschicht hinten austretenden Elektronenmenge mit der als Abszisse verzeichneten entgegengeschalteten Spannungsdifferenz. Diese Elektronenmenge wird, wie man sieht, in allen Fällen schon durch kleine Gegenspannungen von wenigen Volt außerordentlich verringert, und die Verringerung wächst in dem untersuchten Bereich stark mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit. Unter

---

[1] Vgl. P. **Lenard** u. A. **Becker**, Kathodenstrahlen, S. 175. Anmerkung 44.

[2] P. **Lenard**, Ann. d. Phys. 12. S. 714. 1903.

den austretenden Elektronen sind also stets in großer Menge sehr kleine Geschwindigkeiten vorhanden. Der weitere Abfall der Kurven nach größeren Gegenspannungen hin zeigt an, daß außerdem unter den austretenden Elektronen auch größere Geschwindigkeiten vertreten sind, die aber an Zahl merklich geringer sind und, wie der flachere Weiterlauf der Kurven erkennen läßt, auf ein größeres Geschwindigkeitsgebiet verteilt sind. Das ganze Kurvenbild erscheint als eine Übereinanderlagerung von zwei charakteristischen Kurvenzügen, nämlich einem rasch und einem viel langsamer abfallenden Kurventeil.

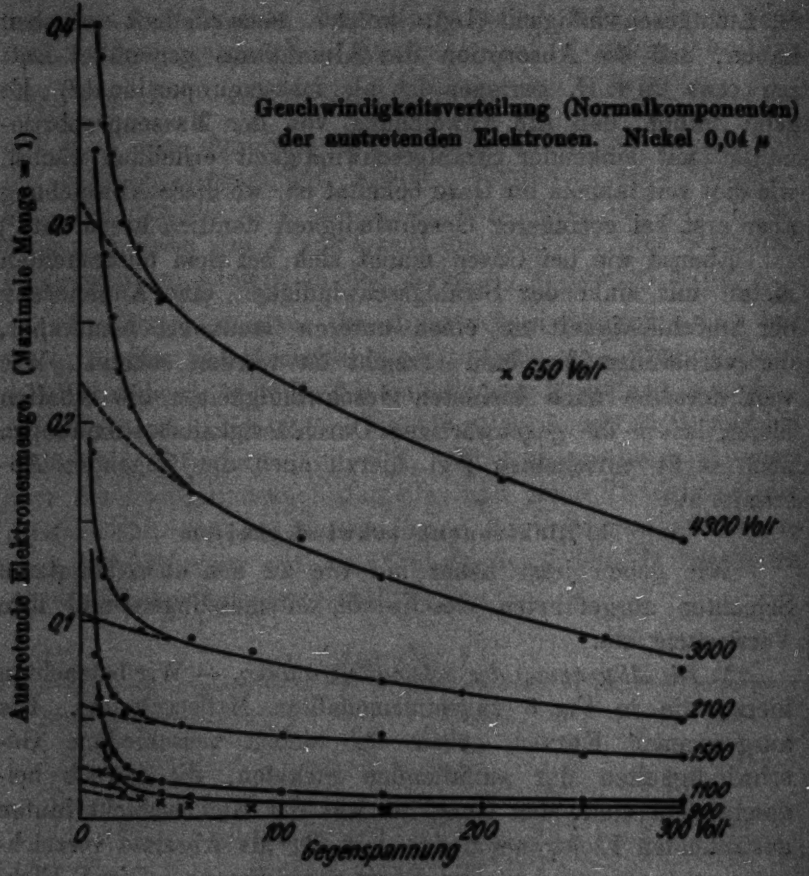


Fig. 8

Dieses Bild entspricht ganz der Geschwindigkeitsverteilung, welche früher[1]) für die von der Eintrittsseite eines bestrahlten Leiters ausgehenden Elektronen beobachtet wurde, und welche als Ergebnis einer Übereinanderlagerung von sekundären und aus dem Medium rückkehrenden primären Elektronen aufzufassen war. Wir können dementsprechend auch jetzt den ersten Kurvenabfall im wesentlichen den sekundär erzeugten und den sich anschließenden flacheren Kurvenlauf den durch die Schicht hindurchtretenden primären Elektronen zuordnen. Eine Trennung beider wird dann offenbar in ausreichender Annäherung dadurch möglich, daß man eine Extrapolation des flacheren Kurvenlaufs nach kleinen Gegenspannungen hin vornimmt, wie dies durch die in ihrem Verlauf allerdings noch mit einiger Unsicherheit behafteten gestrichelten Linien der Fig. 3 versucht worden ist. Man kommt dann zu den in Tab. 2 verzeichneten Mengenverhältnissen von sekundären und primären Elektronen, deren Genauigkeit naturgemäß durch diejenige des Extrapolationsverfahrens bedingt bleibt.

Tabelle 2

Strahlengeschwindigkeit	Von den an der Rückseite der Nickelschicht austretenden Elektronen sind	
	primäre	sekundäre
4800 Volt	31 v. H.	69 v. H.
3000 „	22 „	78 „
2100 „	10,5 „	90 „
1500 „	5,6 „	94,4 „
1100 „	2,6 „	97,4 „
900 „	1,8 „	98,2 „
650 „	1,4 „	98,6 „

Bei weiterer Verringerung der Strahlgeschwindigkeit tritt der relative Anteil der Sekundärelektronen wieder mehr zurück, wie es der Kenntnis vom Vorhandensein eines Optimums der Sekundärstrahlung bei einigen hundert Volt Primärgeschwindigkeit entspricht. Die anfängliche große Steilheit der Geschwindigkeitsverteilungskurven wird also wieder geringer, und es tritt die auf den ersten Blick sehr auffallende Erscheinung ein, daß die aus der Hinterseite einer Folie austretende Elektronenmenge durch ein schwaches Gegenfeld relativ viel weniger geschwächt wird bei geringer als bei größerer Strahlgeschwindigkeit. Dieser Fall wird durch die beiden Verteilungskurven *e* und *f* der Fig. 5 veranschaulicht, die einer Primärgeschwindigkeit von 450 bzw. 225 Volt entsprechen. Wir kommen auf diese Kurven im nachfolgenden (III, b2) näher zurück.

---

[1]) A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 228. 1925.

Letzten Endes sind die Sekundärelektronenmengen nicht der Geschwindigkeit der auffallenden, sondern wohl im wesentlichen derjenigen der austretenden Primärstrahlen zuzuordnen, da es sich nach gegenwärtiger Kenntnis offenbar um eine Oberflächensekundärstrahlung handelt und die Möglichkeit eines Austritts aus tieferen Schichten nicht nachgewiesen ist. Wegen der, wie wir zeigen werden, beträchtlichen Inhomogenität der Geschwindigkeit der austretenden Strahlen handelt es sich praktisch um eine Summenwirkung vieler Einzelgeschwindigkeiten, die nicht ohne weiteres in ihre Einzelsummanden zerlegbar ist. Aus gleichem Grunde ist auch aus Beobachtungen der Eintrittssekundärstrahlung an fester Schicht keine einfache Zuordnung von Primärgeschwindigkeit und sekundärer Menge herleitbar, wie dies bisweilen versucht worden ist. Es kann daher auch ohne eingehende Geschwindigkeitsanalyse sowohl der eine Schicht durchdringenden als der von ihr rückdiffundierten Primärelektronen ein zuverlässiger Mengenvergleich der Ein- und Austrittssekundärstrahlung nicht durchgeführt werden. Eine Oberfläche wird um so mehr sekundär strahlen, je mehr die sie in irgendeiner Richtung durchsetzende Primärgeschwindigkeit der optimalen benachbart ist. Es ist daher leicht möglich, daß in gewissen Fällen zwischen Eintritts- und Austrittssekundärstrahlung überhaupt nicht wesentlich der vermeintliche Unterschied in der gegenseitigen Orientierung des erregenden primären und des erregten sekundären Strahls vorhanden ist. Wenn die Eintrittssekundärstrahlung überwiegend von verlangsamten rückkehrenden Primärstrahlen erregt würde, würden auch hier beide Strahlen gleiche Richtung haben.

2. *Geschwindigkeit der hindurchtretenden Primärstrahlen.* — Die Kurven der Fig. 3 zeigen, daß die Geschwindigkeit der durch die untersuchten Nickelfolien hindurchtretenden Primär-

strahlen keineswegs homogen ist, sondern daß sehr verschiedene Geschwindigkeiten, offenbar bis zu den kleinsten Werten herab vertreten sind. Es treten also im allgemeinen sehr uneinheitliche Geschwindigkeitsverluste im Medium auf.

Um sie vollständig zu überblicken, ist es erforderlich, den Kurvenverlauf auch noch bei größeren Gegenspannungen zu verfolgen. Man benutzt hierzu mit Vorteil eine Schaltung, welche unmittelbar die Geschwindigkeitsverringerung messen läßt, die die austretenden Strahlen erfahren haben. Dies Verfahren ist aber nur dann anwendbar, wenn eine völlig konstante Spannungsquelle für die ursprüngliche Strahlbeschleunigung vorliegt, so daß Influenzstörungen vermeidbar sind. Es konnte daher gegenwärtig nur auf die weniger hohen Strahlgeschwindigkeiten ausgedehnt werden, die mit den verfügbaren Spannungsbatterien erreichbar waren. Die Folien wurden jetzt auch auf die vordere Öffnung A des Käfigs K_1 gelegt, so daß zum Zweck der Vereinfachung der Kurvendeutung nicht mehr Normalkomponenten sondern die vollen Geschwindigkeiten der die Folien nahe vertikal verlassenden Elektronen gemessen wurden.

Die für 4 Strahlgeschwindigkeiten erhaltenen Ergebnisse finden sich in Fig. 4. Unter den hindurchtretenden Strahlen ist in keinem Fall die ursprüngliche Geschwindigkeit nachweisbar vertreten, sondern der Beginn des Kurvenanstiegs weist stets auf einen mehr oder weniger großen Geschwindigkeitsverlust hin. Etwas auffallend ist das Verhalten des 1500-Voltstrahls, bei dem sich ein geringer Anteil (×) nur wenig verlangsamter Strahlen (1 Skalenteil, entsprechend etwas weniger als 0,1 v. H. der insgesamt austretenden Menge) bemerkbar machte. Da diese Versuche die letzten von mehreren Versuchsreihen waren und die Folie beim anschließenden Übergang zu Messungen bei sehr geringer Strahlgeschwindigkeit zerstört worden ist, so ist das Auftreten dieser schnellen Strahlen vielleicht als erstes Anzeichen einer beginnenden Verletzung der Folie infolge der Bestrahlung anzusehen, die aber jedenfalls nur erst sehr geringfügig sein konnte. Bei den andern Versuchen ist eine solche Verletzung, wie der Kurvenverlauf zeigt, zweifellos als vollständig ausgeschlossen zu betrachten. Denn es treten hier keine Strahlen auf, die weniger als 200 Volt

Geschwindigkeitsverlust erlitten hätten und also durch Löcher gegangen sein könnten.

Die ausgezogenen Kurvenstücke stellen für die 650-, 900- und 1050-Voltstrahlen die gesamte austretende Primärstrahlung dar. Was an den Kurven bis zur Ordinatenhöhe 1 fehlt, ist als Sekundärstrahlung anzusehen. Um die durch den Kurvenverlauf ausgedrückten Eigenschaften der Primärstrahlen leichter erkennen zu können, sei kurz die die schnelleren Kathodenstrahlen betreffende Kenntnis des Geschwindigkeitsverlustes[1]) zusammengefaßt.

Bei sehr schnellen Strahlen ist der Geschwindigkeitsverlust in dünnen Schichten klein und nahe einheitlich. Mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit wächst der Verlust, und der Bereich der durchgehenden Geschwindigkeit erweitert sich derart, daß an eine maximal vertretene, verringerte Geschwindigkeit sich weniger vertretene kleinere und größere Geschwindigkeiten anschließen.

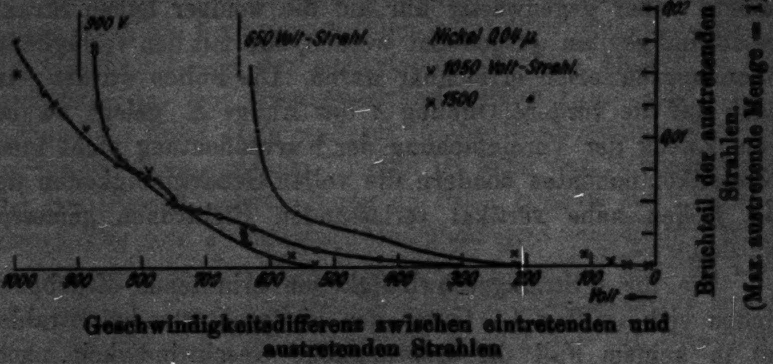


Fig. 4

Die mitgeteilten Kurven zeichnen sich alle durch einen erst schnellen Abfall, einen sich daran anschließenden flacheren Verlauf und das Auftreten einer mehr oder weniger deutlich ausgeprägten Inflexion aus. Letztere deutet ein Maximum in der Geschwindigkeitsverteilung an, und die Steilheit der beiderseitigen Kurvenstücke gibt die Mengenverteilung für die gleichzeitig vorhandenen größeren und kleineren Geschwindigkeiten an. Das Maximum ist durchweg nur sehr flach. Größere

---

[1]) Vgl. P. Lenard u. A. Becker, Kathodenstrahlen, III. Kap.

Geschwindigkeiten treten bis zu einem Grenzwert auf, und die zugehörige Elektronenzahl nimmt mit der Annäherung an letzteren rasch ab. Kleinere Geschwindigkeiten scheinen andrerseits bis zum Nullwert herab vertreten zu sein, und die zugehörige Elektronenzahl wächst mit abnehmender Geschwindigkeit.

Dieses neue Bild ist qualitativ dem oben gezeichneten älteren nicht unähnlich. Ein beachtenswerter Unterschied scheint nur in dem gehäuften Auftreten sehr langsamer Primärelektronen bei den geringen Strahlgeschwindigkeiten zu liegen. Man könnte dem vielleicht entgegenhalten, daß diese langsamen Elektronen den (meist photographischen) Geschwindigkeitsuntersuchungen an schnelleren Strahlen hätten entgangen sein können.

Bei quantitativer Betrachtung der Erscheinungen treten aber weitere Schwierigkeiten auf, die eine veränderte Deutung des Kurvenbildes nahelegen. Wenn nämlich das angedeutete Auftreten einer Inflexion mit dem Auftreten einer wahrscheinlichsten Geschwindigkeit im Falle schnellerer auffallender Strahlen in Parallele gestellt wird, so sollte man erwarten, daß die Inflexionsstelle mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit, wachsendem Verlust entsprechend, in Fig. 4 nach größeren Werten der Abszisse sich verschiebt, was mit der Beobachtung nicht in Einklang ist. Auch der Absolutwert der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit würde, wenn man aus Bekanntem extrapoliert, meist kleiner zu erwarten sein.

Wollte man diese Extrapolation mit Hilfe der häufig benutzten Beziehung

$$V_0^2 - V_w^2 = b_w \cdot x$$

mittels des im Gebiet kleiner Strahlgeschwindigkeiten V_0 bis etwa 6500 Volt herab für Nickelfolien beobachteten¹) Konstantenwerts $b_w = 15{,}3 \cdot 10^5$ K-Volt²/cm vornehmen, so würde man finden, daß die wahrscheinlichste Austrittsgeschwindigkeit V_w für die benutzte Dicke x der Nickelfolie bei $V_0 = 2500$ Volt Null werden und also bei kleineren V_0-Werten überhaupt nicht mehr auftreten würde. Die Folie würde zwar zunächst immer noch für Primärstrahlen durchlässig sein, da auch geringere

---

1) O. Klemperer, Ztschr. f. Phys. 34. S. 532. 1925.

Geschwindigkeitsverluste vorkommen. Es würde aber für Strahlen unter 1700 Volt nach den Folgerungen aus der genannten Beobachtung keinerlei Durchlässigkeit mehr vorhanden sein.

Dies widerspricht nun zweifellos den gegenwärtigen Versuchen. Die benutzte Beziehung ist also offenbar auf kleinste Strahlgeschwindigkeiten nicht anwendbar; man müßte zum mindesten eine Abnahme des Zahlenfaktors b_w annehmen, wie dies auch schon vermutet worden ist.[1])

Nun läßt sich der Geschwindigkeitsverlust im bisher untersuchten Geschwindigkeitsgebiet, wie früher[2]) gezeigt werden konnte, mindestens mit gleich guter Annäherung durch eine Beziehung darstellen, deren Anwendung auf sehr kleine Kathodenstrahlgeschwindigkeiten zur — abgesehen von den Absolutwerten — nahe gleichen Verlustkurve führt, wie sie für α-Strahlen bekannt ist, eine Aussage, die, soweit sie bisher an ihren Konsequenzen prüfbar war, sich durchaus bewährt hat.[3]) Führt man mit ihrer Hilfe die erforderliche Extrapolation aus, so findet sich, daß die wahrscheinlichste Austrittsgeschwindigkeit erst bei 700-Voltstrahlen Null wird und die Durchlässigkeit der Nickelfolie bei etwa 400-Voltstrahlen zu verschwinden beginnt. Dies Ergebnis entpricht den Beobachtungen zweifellos weit besser als das zuvor erhaltene.

Man kann danach die beobachteten Kurven vielleicht so deuten, daß man nur die gleichmäßig mit stetig abnehmender Krümmung verlaufende Grundkurve den durchgehenden, verlangsamten Primärelektronen und die übergelagerte Inflexion einer besonderen Entstehungsursache zuschreibt. Man würde danach hier nur das nach den größten Austrittsgeschwindigkeiten hin gerichtete Endstück der allgemeinen Verlustkurve beobachten, welches anzeigt, daß die Wahrscheinlichkeit einer Austrittsgeschwindigkeit mit der Größe des zugehörigen Geschwindigkeitsverlusts gleichförmig anwächst. Der Umfang des Bereichs dieser Geschwindigkeiten nimmt mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit ab, und es ist dann nach obigem zu erwarten, daß er auf Null herabgehen muß, wenn die Strahl-

---

1) **O. Klemperer**, a. a. O. S. 542.

2) **A. Becker**, Heidelb. Akad. d. Wiss. A. 4. 1917.

3) **A. Becker**, Ann. d. Phys. 81. S. 91. 1926.

geschwindigkeit so klein ist, daß die Folie für sie gänzlich undurchlässig wird, was nach obigem für etwa 400-Voltstrahlen der Fall sein sollte.

Zur Prüfung dieser Folgerung seien die beiden Kurven *e* und *f* der Fig. 5 betrachtet, welche für die in Rede stehende Nickelschicht die Beobachtungsergebnisse im Gebiet sehr kleiner Strahlgeschwindigkeiten verzeichnen. Der anfängliche Kurvenabfall wird hier ausschließlich durch wenige Sekundärstrahlen und eine stark ausgeprägte Inflexion dargestellt, und ein Anzeichen für stark verlangsamte Primärstrahlen ist in der Tat nicht vorhanden. Zum Vergleich wird durch Kurve *g* die bei beiderseits offenem Zylinder K_1 meßbare Geschwindigkeitsverteilung der ursprünglichen Strahlung bei 108 Volt beschleunigender Spannung veranschaulicht.

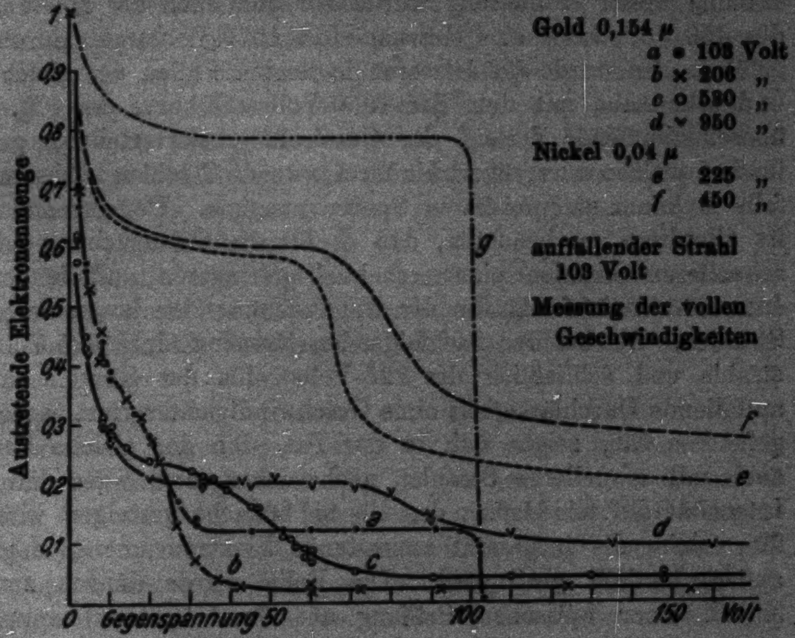


Fig. 5

Die beiden angeführten Kurven zeigen nun noch im Gegensatz zu den zuvor betrachteten der Fig. 4 die auffallende Erscheinung, daß sie mit wachsender Gegenspannung nahe horizontal weiterlaufen und erst dann rasch auf Null heruntergehen, wenn die Gegenspannung nahe gleich der ursprünglichen Strahlgeschwindigkeit geworden ist. Es befinden sich also in diesen Fällen unter den austretenden Elektronen 20 bis 25 v. H. primäre, welche die Nickelschicht ohne wesentlichen Geschwindigkeitsverlust durchsetzt haben, und durch diese muß die geringe Sekundärstrahlung offenbar erzeugt worden sein.

Es liegt naturgemäß am nächsten, diese Erscheinung auf Löcher bzw. feine Poren in der Folie zurückzuführen. Zur Prüfung dieser Auffassung wurde vor und nach der Messung des 450-Voltstrahls eine Messung eines 1075-Voltstrahls durchgeführt. Es wurde für letzteren in beiden Fällen der gleiche und sehr nahe mit dem der 1050-Voltstrahlkurve der Fig. 4 übereinstimmende Verlauf der Geschwindigkeitsverteilung gefunden, welche unverzögert hindurchtretende Strahlen höchstenfalls in kaum nachweisbaren Spuren anzeigte. Demgegenüber ist allerdings zu beachten, daß es für die Untersuchung der schnelleren Strahlen einer erheblich geringeren auffallenden Intensität bedarf als für die Untersuchung der langsameren Strahlen. Als bei der nachfolgenden Messung eines 325-Voltstrahls und schließlich des 225-Voltstrahls der Kurve *e* die auffallende Durchlässigkeit ohne Geschwindigkeitsverlust wieder gefunden war, zeigte sich in der Tat, daß der gleiche Fall auch mit schnelleren Strahlen nachweisbar wird, wenn deren Intensität auf mindestens das 10- bis 50 fache gesteigert wird, für welche die insgesamt austretende Elektronenmenge dann außerordentlich groß wird. Die Folie wurde danach zum Zweck einer optischen Prüfung aus dem Apparat herausgenommen. Es waren keinerlei Poren an ihr wahrzunehmen. Sie zeigte aber in ihrer Mitte an der Auftreffstelle der Strahlen einen durchsichtigeren Fleck von etwa 2 mm Durchmesser. Die Folie hatte also tatsächlich eine Veränderung erfahren, und diese Erscheinung wurde auch in anderen Fällen beobachtet, so oft Versuche mit sehr langsamen, große Intensitäten erfordernden Strahlen vorgenommen wurden. Da hierbei mehrmals eine Zerstörung der Folie eintrat, so ist kein Zweifel, daß durch die Bestrahlung — vielleicht unter Mitwirkung von Masseteilchen, die vom Glühdraht kommen — offenbar eine allmähliche Durchlöcherung auftreten kann, die sich zunächst der okularen Beobachtung entzieht. In allen Fällen aber, in denen nicht ein deutlicher Anteil an verlustfrei hindurchtretenden Elektronen beobachtbar ist, sind solche feinsten Poren zum mindesten ohne Einfluß auf die Messungen, oder sie sind überhaupt nicht vorhanden. Die Frage, ob die Durchlässigkeit derselben nur von der relativen freien Flächengröße abhängt und ob sie unabhängig von der Strahlgeschwindigkeit und Strahlintensität ist, ist durch die gegenwärtigen Beobachtungen nicht zu beantworten.

Wir müssen uns nun näher den unseren Verteilungskurven übergelagerten Inflexionen zuwenden. Sie stellen nach aus Bekanntem möglich erscheinender Auffassung offenbar einen Fall *entweder selektiver Durchlässigkeit oder selektiver Neuerzeugung von Kathodenstrahlen im Innern des Mediums* dar, wenn sie nicht, ebenso wie dies bei der zuvor betrachteten Erscheinung zu vermuten war, auf *Struktureigenschaften* des Mediums zurückführbar sind.

Wenn die erste Deutung zuträfe, so wäre zu erwarten, daß den festgestellten Inflexionsorten bestimmte charakteristische Geschwindigkeiten zukämen. Dies entspricht aber nicht der Beobachtung.

Es zeigt sich vielmehr ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Lage dieser Stellen und der ursprünglichen Strahlgeschwindigkeit (vgl. auch IV); je kleiner letztere ist, desto mehr rücken auch die Inflexionen nach kleineren Geschwindigkeiten hin. Dies würde verständlich sein, wenn man mit genügend intensiver Erregung hochfrequenter Eigenstrahlung seitens der Kathodenstrahlen im Innern des Mediums rechnete, die weniger der Absorption unterworfen wäre und die ihrerseits durch lichtelektrische Wirkung auf das Medium wieder neue Elektronen lieferte. Würde eine bestimmte Eigenstrahlung durch Kathodenstrahlen wachsender Geschwindigkeit erregt, so würde diese Erregung in entsprechend wachsende Schichttiefe vordringen, und es würden die auftretenden lichtelektrischen Elektronen im Medium immer kürzere Wege bis zum Austritt zurücklegen müssen, daher auch weniger dem Geschwindigkeitsverlust unterworfen sein. Außerdem wären von schnelleren Kathodenstrahlen von vornherein kürzerwellige Hochfrequenzstrahlen und von diesen wieder die schnelleren lichtelektrischen Elektronen zu erwarten. Es würde dieser

Auffassung auch die Beobachtung entsprechen, daß die Erscheinung bei den kleinsten Strahlgeschwindigkeiten, bei denen auch die größten Strahlintensitäten vorliegen, am ausgeprägtesten ist. Daß eine solche Auswahl in den austretenden Geschwindigkeiten bei den von einer bestrahlten Schicht beliebiger Dicke *rückkehrenden* Elektronen in bisherigen Versuchen[1]) nicht bemerkbar geworden ist, dürfte kaum als Einwand gegen die hier vertretene Auffassung gelten können. Denn es liegt bei diesen Versuchen im Gegensatz zu den Absorptionsversuchen kaum ein Unterschied in der Größenordnung zwischen gemessener und einfallender Strahlung vor.

Da die selektive Geschwindigkeitsverteilung gerade dort am deutlichsten auftritt, wo sich auch ein Durchtritt nahe unverzögerter Strahlen findet, so kann die dritte Deutungsmöglichkeit, welche die Erscheinung auf Schichtfehler zurückzuführen versucht, nicht unberücksichtigt gelassen werden. Es handelt sich dabei jetzt darum, das selektive Auftreten von verhältnismäßig eng um einen wahrscheinlichsten Wert gruppierten Elektronengeschwindigkeiten zu erklären, die erheblich kleiner sind als die Geschwindigkeit der auffallenden Strahlen. Dieser Geschwindigkeitsunterschied kann nur durch ein Zusammentreffen der einfallenden Strahlen mit Mediumsmolekülen erklärt werden. Das wäre durch Annahme von Poren in der Schicht nur möglich, wenn es sich um nicht in der ursprünglichen Strahlrichtung liegende, schiefe und vielleicht gewundene Kanäle handelte, durch welche die Elektronen infolge vielfacher Reflexion an den Wänden hindurchgelangen könnten. Diese Vorstellung wäre mit der Geringfügigkeit der Inflexionen bei größeren Strahlgeschwindigkeiten insofern in Einklang zu bringen, als die Möglichkeit der Strahlreflexion mit wachsender Geschwindigkeit, wie bekannt, rasch abnimmt. Es kann ihr aber andererseits entgegengehalten werden, daß die Reflexion langsamer Elektronen im allgemeinen ohne merklichen Geschwindigkeitsverlust erfolgt[2]); auch wäre die scharfe und gesetzmäßige Geschwindigkeitsauswahl durch derartige, doch jedenfalls vom Zufall abhängige Kanalbildung schwer verständlich, wie auch ein solches Kanalsystem an sich in den äußerst dünnen Schichten schwer vorstellbar ist. Falls überhaupt ein Struktureinfluß vorliegen sollte, so möchte man eher an Besonderheiten der molekularen Struktur denken, deren Kenntnis noch ausstände.

---

[1]) A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 253. 1925.

[2]) A. Becker, a. a. O. S. 272.

Da die durch die Inflexionen angedeuteten Elektronen jedenfalls nicht als unmittelbar die homogene Schicht durchdringende Primärstrahlen angesehen werden können, so wäre auch ihre besondere Berücksichtigung bei der Ermittlung der „Durchlässigkeit“ erforderlich. Das würde indes die Angaben der früheren Tab. 2 nicht merkbar verändern. Nur bei kleinsten Geschwindigkeiten beeinflussen sie die Ergebnisse im Sinne zu großer scheinbarer Durchlässigkeit.

Wir wenden uns im Anschluß hieran den Beobachtungen an anderen Metallschichten zu, die weitere Beiträge zu den behandelten Fragen liefern können.

IV. Messungen an Goldschichten

Es ist versucht worden, die Erscheinungen des Kathodenstrahldurchgangs an dünnen geschlagenen Goldhäutchen, die in größerer Auswahl zur Verfügung standen, weiter zu verfolgen. Es war leicht möglich, geeignete Flächenstücke auszusuchen, die gut lichtdurchlässig waren und bei der optischen Prüfung sich in der Dicke als völlig homogen und frei von nachweisbaren Löchern erwiesen. Zu den Versuchen wurden jeweils zwei solche Folien von je 0,077 μ Dicke dicht übereinandergelegt, um etwa doch vorhandene Poren möglichst abzudecken. Die 0,154 μ dicke Schicht war noch gut durchsichtig. Sie hielt den Versuchen lange Zeit ohne sichtliche Veränderung stand, wenn Quecksilberdampf sorgfältig ausgeschlossen blieb.

Da eine normale Durchlässigkeit dieser Schicht für langsame Strahlen bis mindestens 1000 Volt nicht anzunehmen war, wurden keine Absorptionsmessungen ausgeführt, sondern lediglich eingehende Geschwindigkeitsmessungen vorgenommen. Das Ergebnis zeigen die Kurven *a*—*d* der Fig. 5 für vier verschiedene Strahlgeschwindigkeiten. Die Kurven lassen in besonders übersichtlicher Form die Verhältnisse erkennen, die schon oben in Rede standen. Man bemerkt den anfänglich starken Abfall, der auf eine stark ausgeprägte Sekundärstrahlung hinweist. An diesen schließt sich entweder unmittelbar oder im Anschluß an ein horizontales Kurvenstück eine durchweg deutlich ausgebildete Inflexion an. Schließlich läuft die Kurve in ein nahe horizontales Endstück aus, das erst dann scharf auf Null abfällt, wenn die Gegenspannung gleich der ursprünglich strahlbeschleunigenden geworden ist.

Eine Primärstrahlung mit kontinuierlich verteilten, verzögerten Geschwindigkeiten findet sich, wie bei der relativ großen Dicke zu erwarten war, nicht vor. Dagegen zeigt sich ein mit unverzögerter Geschwindigkeit austretender Anteil und ein verhältnismäßig stark verzögerter selektiver Anteil.

Betrachten wir zunächst den letzteren, so bemerkt man, wie der Inflexionspunkt beim Übergang von den kleinsten zu den größten benutzten Strahlgeschwindigkeiten regelmäßig von etwa 22 über 25 und 50 Volt bis zu 90 Volt fortrückt, also einen Gang zeigt, wie er in qualitativ gleicher Weise schon für die Nickelschichten festgestellt werden konnte. Die Zahl der zugehörigen Elektronen nimmt mit wachsender Strahlgeschwindigkeit zuerst zu und dann wieder ab, wie dies auch für die Sekundärstrahlmenge in Übereinstimmung mit Bekanntem etwa zu beobachten ist. Den umgekehrten Gang zeigt die unverzögert austretende Menge, die zunächst ab und dann wieder zunimmt. Es fällt hier besonders schwer, diese Erscheinungen durch grobe Strukturfehler der Schicht deuten zu wollen, wenn auch die Möglichkeit vielfacher Reflexionen zwischen den beiden Folien, falls jede von ihnen nicht völlig von Poren frei wäre, hier einzusehen wäre. Eine Prüfung der Schicht auf Gasdurchlässigkeit war nicht erfolgreich durchführbar, ohne sie dabei zu verletzen.

V. Messungen an Aluminiumschichten

Die Unsicherheit bezüglich der Struktur der Meßschicht ist bei Aluminium besonders groß, da lichtdurchlässige Schichten ohne leicht nachweisbare Löcher nicht verfügbar sind. Unter dickeren Schichten lassen sich zwar leicht solche auswählen, die sich sowohl bei optischer Prüfung als bei Prüfung auf Gasdurchlässigkeit als vollkommen porenfrei erweisen; eine Homogenität der Dicke ist aber nicht sehr einfach feststellbar und überdies von vornherein als sehr unwahrscheinlich anzunehmen. Das Ergebnis der Durchlässigkeitsbeobachtung kann daher sehr verschiedenartig ausfallen je nach der Beschaffenheit der von den Strahlen getroffenen Stelle der benutzten Fläche.

Zu den Messungen dienten jeweils streng auf Lochfreiheit geprüfte Folien von 2,3, 3,1 und 4,3 μ Dicke, wie sie als Aluminiumfenster von Kathodenstrahlröhren in ausgesuchter Güte zur Verwendung kommen. Das Ergebnis häufiger Versuche mit verschiedenen Proben der genannten Dicken ist dies, daß in den meisten Fällen eine Durchlässigkeit im Geschwindigkeitsgebiet von 2—4500 Volt überhaupt nicht beobachtbar war, selbst wenn die auffallende Elektronenmenge das 10^9fache derjenigen Menge betrug, die an der Rückseite noch gut nachweisbar gewesen wäre. In einigen Fällen konnte eine Durchlässigkeit festgestellt werden, deren Abhängigkeit von der Strahlgeschwindigkeit sehr ähnlich derjenigen war, die für die Nickelschichten gefunden und in Fig. 2 dargestellt worden war. Die Strahlen trafen in diesen Fällen offenbar auf besonders dünne Stellen der Folie auf.

Daß Aluminium in Dicken der hier benutzten Größe ganz allgemein eine besonders ausgeprägte Durchlässigkeit für langsame Kathodenstrahlen besitze, wie dies eine Arbeit von Hrn. Hartig[1]) nachzuweisen glaubt, trifft also zweifellos nicht zu. Die Angaben dieser Arbeit stimmen aber auch wenig mit den gegenwärtigen Erfahrungen in den eine Durchlässigkeit zeigenden Einzelfällen überein, so daß sie als erheblich durch Fehlerquellen beeinflußt anzusehen sind, was schon die Versuchsanordnung vermuten läßt, und wie dies auch schon von anderer Seite[2]), allerdings ohne Beibringung *positiver* Ergebnisse zur Frage der Durchlässigkeit, nahegelegt worden ist.

An einer einzigen Probe einer Schicht der durchschnittlichen Dicke 4,3 μ konnte die auffallende Erscheinung einer stark *selektiven Durchlässigkeit* für ein engbegrenztes Geschwindigkeitsgebiet beobachtet werden. Sie trat erst bei sehr intensiver Bestrahlung der Folie, dann aber sehr ausgeprägt auf;

---

1) H. E. Hartig, Phys. Rev. 26. S. 221. 1925.

2) T. Kurtchatov u. K. Sinelnikov, Phys. Rev. 28. S. 367. 1926.

die austretende Elektronenzahl hatte dabei die Größenordnung von 10^{-8} der auffallenden, während 10^{-11} derselben noch gut meßbar war. Bei von 2 Volt an wachsender Strahlgeschwindigkeit war ein Austritt von Elektronen an der Rückseite von etwa 50 Volt an merkbar. Die Menge (bezogen auf gleiche auffallende Intensität) stieg bis etwa 100 Volt langsam, dann rascher an und hatte bei 160—180 Volt ein scharfes Maximum. Von hier fiel sie wieder rasch ab, um von etwa 300 Volt an fast gänzlich zu verschwinden und erst über 4000 Volt wieder allmählich merkbar zu werden. Wir haben also die eigenartige Erscheinung, daß die Folie sich als gut durchlässig erweist, wenn sie Strahlen von etwa 160 (120—250) Volt empfängt, während dies für langsamere und für schnellere Strahlen nicht der Fall ist. Die beobachteten Werte waren in ihrer Größe zwar etwas schwankend und die Lage des Maximums um 10—20 Volt verschieblich; qualitativ war die Erscheinung aber beliebig oft sehr deutlich reproduzierbar.

Um einen weiteren Einblick zu gewinnen, wurde eine Messung der *Geschwindigkeitsverteilung* der austretenden Elektronen für den Fall des Maximums (160-Voltstrahlen) ausgeführt. Es ergab sich eine schon bei kleinen Gegenspannungen rasch abfallende Verteilungskurve, die bei etwa 50 Volt die Abszissenachse erreichte. Es handelt sich hiernach also nicht etwa um eine ohne Verzögerung stattfindende bevorzugte Durchlässigkeit der auffallenden Strahlen, da es durchweg viel langsamere, aber offenbar nicht ausschließlich sekundäre Strahlen sind, welche die Folie verlassen.

Die Seltenheit der Erscheinung zeigt zweifellos an, daß sie eine bestimmte, zurzeit nicht näher bekannte Struktur des Mediums voraussetzt. Irgendeine Veränderung der Folie nach den Versuchen war nicht erkennbar. Selbst wenn man einen groben Schichtfehler verantwortlich machen wollte, wäre die Erscheinung auffallend genug, um ihr weiter nachzugehen.

Zusammenfassung

1. Es wird der Durchgang langsamer Kathodenstrahlen durch freie Metallschichten aus Nickel, Gold und Aluminium untersucht. Beobachtet wird sowohl die Anzahl als die Geschwindigkeitsverteilung der die Rückseite der Schichten ver-

lassenden Elektronen in ihrer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der auffallenden Strahlen.

2. Das genauer untersuchte Geschwindigkeitsgebiet liegt zwischen 100 und 4500 Volt, in einzelnen Fällen geht es bis auf 2 Volt herab.

3. Die austretenden Elektronen zerfallen allgemein in 4 Gruppen:

a) Sekundärelektronen. Diese überwiegen in den meisten Fällen stark. Ihr relativer Anteil nimmt mit abnehmender Strahlgeschwindigkeit bis etwa 500 Volt herab stark zu, um danach wieder abzunehmen. Ihre wahrscheinlichste Geschwindigkeit beträgt, unabhängig von der Primärgeschwindigkeit, etwa 2 Volt, wie dies früher auch für die an der Eintrittsseite erzeugten Sekundärstrahlen nachgewiesen worden ist.

b) Primärelektronen mit kontinuierlich zwischen nahe Null und einem bestimmten Höchstwert verteilten Geschwindigkeiten. Es sind dies die mit mehr oder weniger großem Geschwindigkeitsverlust die Schicht durchsetzenden Elektronen. Sie fehlen, wenn die Schichtdicke so groß ist, daß alle Primärgeschwindigkeiten in ihr infolge Geschwindigkeitsverlusts aufgezehrt worden sind.

c) Elektronen eines bestimmt ausgewählten Geschwindigkeitsgebiets. Ihre Geschwindigkeit ist im allgemeinen kleiner als diejenige der auffallenden Strahlen, sie zeigt aber einen gewissen Zusammenhang mit ihr.

d) Unverzögerte Primärelektronen, die in Einzelfällen bei großer Primärintensität beobachtbar waren.

4. Die Durchlässigkeit einer Schicht nimmt im allgemeinen mit sinkender Strahlgeschwindigkeit stark ab, erreicht aber schließlich einen unteren Grenzwert. Wie weit derselbe nach kleinsten Geschwindigkeiten hin erhalten bleibt, ist noch unbekannt.

5. In Einzelfällen kann eine stark selektive scheinbare Durchlässigkeit für bestimmte Strahlgeschwindigkeiten auftreten, wobei die Schicht für langsamere und für schnellere Strahlen nahe völlig undurchdringlich sein kann. Die durchtretenden Strahlen sind dabei erheblich langsamer als die auffallenden.

6. Die Absorption der Metalle erscheint bei kleinen Geschwindigkeiten im Vergleich zu Luft beträchtlich geringer als massenproportional.

7. Der Geschwindigkeitsverlust langsamer Kathodenstrahlen scheint, soweit er quantitativ faßbar ist, nahe in gleicher Weise von der Geschwindigkeit abzuhängen wie derjenige der α-Strahlen.

8. Es werden eingehend die aus Bekanntem sich ergebenden Deutungsmöglichkeiten für die beobachteten selektiven Erscheinungen betrachtet. Eine endgültige Entscheidung ist zurzeit noch kaum möglich. Gewisse selektive Erscheinungen sind zweifellos an eine bestimmte Struktur des Mediums gebunden. Ob es sich dabei um molekulare oder gröbere Struktureigenschaften handelt, wird erst zu entscheiden sein, wenn es gelingt, auf Grund der vorliegenden mehr orientierenden Beobachtungen systematische Messungen an Schichten genau bekannter Struktur auszuführen.

Für die Gewährung der benötigten laufenden Mittel habe ich wiederum der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg bestens zu danken.

Heidelberg, Radiol. Institut u. Theor.-Physikal. Apparat.

(Eingegangen 14. Oktober 1927)

6. Über dreidimensionale Störungen der Poiseuilleschen Strömung;

von Theodor Sexl

Kürzlich[1]) habe ich die exakten Ansätze des Stabilitätsproblems der Poiseuilleschen Strömung in Rohren im Falle achsensymmetrischer, in der Strömungsrichtung überlagerter Störungen derselben mitgeteilt und bis zur Aufstellung einer transzendenten Gleichung für die gesuchte Größe β durchgeführt. Diese transzendente Gleichung wird jetzt für den Fall großer αR gelöst und die Stabilität der Poiseuilleschen Strömung den achsensymmetrischen Störungen gegenüber nachgewiesen. Ferner wird das Verhalten der Poiseuilleschen Strömung gegenüber dreidimensionalen Störungen derselben untersucht. Es zeigt sich, daß die resultierende Differentialgleichung vierter Ordnung so außerordentlich kompliziert wird, daß man sich auf eine Herausarbeitung der wesentlichen Unterschiede den achsensymmetrischen Störungen gegenüber in den beiden Grenzfällen verschwindender und reibungsloser Strömung beschränken muß. Es ergibt sich, daß die wesentlichen Züge im Verhalten zwei- und dreidimensionalen Strömungen gegenüber sich ganz analog wiederfinden wie in dem Verhalten einer Strömung mit linearer Geschwindigkeitsverteilung und einer Strömung mit parabolischer Geschwindigkeitsverteilung zwischen parallelen Wänden. Eine Durchrechnung dieser letzteren Strömung, die bekanntlich bisher nicht gelungen ist, sollte daher auch die gewünschten Aufschlüsse über die eigentliche Poiseuillesche Strömung in Rohren geben können.

1. Stabilitätsbeweis der Poiseuilleschen Strömung gegenüber achsensymmetrischen Störungen

Unter Zugrundelegung von Zylinderkoordinaten r, φ, z sei die Geschwindigkeit in der φ-Richtung Null und alle sonst auftretenden Größen von φ unabhängig. Führen wir die Stokessche Stromfunktion durch

---

[1]) Ann. d. Phys. 83. S. 835. 1927.

$$u = \frac{1}{r}\,\frac{\partial \Psi}{\partial z}, \quad w = -\frac{1}{r}\,\frac{\partial \Psi}{\partial r}$$

ein und eliminieren aus den hydrodynamischen Grundgleichungen den Druck, so erhalten wir die partielle Differentialgleichung vierter Ordnung

$$\text{(4)} \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}\Delta\Psi + \frac{1}{r}\,\frac{\partial \Psi}{\partial z}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\Delta\Psi - \frac{1}{r}\,\frac{\partial \Psi}{\partial r}\cdot\frac{\partial}{\partial z}\Delta\Psi \\ & \qquad - \frac{2}{r}\,\frac{\partial \Psi}{\partial z}\cdot\Delta\Psi = \frac{1}{R}\Delta\Delta\Psi, \end{aligned} \right.$$

wobei $\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. ($R$ = Reynoldssche Zahl.) Der Poiseuilleschen Strömung $W = 1 - r^2$ überlagern wir nun nach der Methode der kleinen Schwingungen eine achsensymmetrische Störung, gehen also mit dem Ansatz $\Psi = -\int r W dr + \psi$ in (4) ein. Vernachlässigen wir der Methode der kleinen Schwingungen gemäß die Quadrate und Produkte von ψ und seinen Ableitungen, so erhalten wir

$$\text{(5a)} \qquad \left\{\frac{\partial}{\partial t} + (1 - r^2)\frac{\partial}{\partial z}\right\}\cdot\Delta\psi = \frac{1}{R}\Delta\Delta\psi.$$

Wird nun die kleine Störung nach Fourierscher Art in Partialschwingungen von der räumlichen Frequenz α, die als reell und nichtnegativ vorausgesetzt wird, zerlegt, so erhält man mit dem Ansatz

$$\psi = \varphi(r)\cdot e^{i(\beta t - \alpha z)}$$

aus (5a) die beiden gewöhnlichen simultanen Differentialgleichungen zweiter Ordnung

$$\text{(7)} \quad \left\{ \begin{aligned} & -i\alpha R\left(1 - r^2 - \frac{\beta}{\alpha}\right)\cdot f = \frac{d^2 f}{dr^2} - \frac{1}{r}\,\frac{df}{dr} - \alpha^2 f \\ & \frac{d^2\varphi}{dr^2} - \frac{1}{r}\,\frac{d\varphi}{dr} - \alpha^2\varphi = f. \end{aligned} \right.$$

Die Lösungen dieser beiden simultanen Differentialgleichungen müssen nun mit den Randbedingungen, daß φ/r und $\frac{1}{r}\,\frac{d\varphi}{dr}$ am Rohrumfange verschwinden und für $r = 0$ keine Singularität auftreten darf, aufgesucht werden. $f_1(r)$ sei das ganze transzendente in Reihenform darstellbare Integral der ersten der beiden Differentialgleichungen (7). Dann ergibt die Integration der zweiten der beiden Differentialgleichungen (7) nach der Methode der Variation der Konstanten unter Ausschluß einer Singularität für $r = 0$

$$\frac{\varphi}{r} = c_1 \frac{\pi i}{2} \left\{ J_1(i\alpha r) \cdot \int_0^r H_1^{(1)}(i\alpha r) f_1(r)\, dr - H_1^{(1)}(i\alpha r) \cdot \int_0^r J_1(i\alpha r) f_1(r)\, dr \right\} + c_2 J_1(i\alpha r).$$

Die Randbedingungen am Rohrumfange liefern dann zwei homogene lineare Gleichungen und das Nullsetzen ihrer Determinante die gesuchte transzendente Gleichung für β:

$$\int_0^1 J_1(i\alpha r) f_1(r)\, dr = 0. \tag{8}$$

Es soll nun nachgewiesen werden, daß diese transzendente Gleichung im Falle großer αR, d. h. im Bereiche der asymptotischen Entwicklung der Partikularlösungen, nur durch β-Werte mit positiv imaginärem Bestandteil erfüllt werden kann. Dieser Nachweis gelingt bemerkenswerterweise ohne jegliche numerische Rechnungen. Zunächst muß eine Hilfsbetrachtung eingeschaltet werden.

Wir gehen von der ersten der Differentialgleichungen (7) aus:

$$\frac{d^2 f}{d r^2} - \frac{1}{r} \frac{d f}{d r} - \alpha^2 f = i \alpha R \left[\frac{\beta}{\alpha} - (1 - r^2) \right] \cdot f \tag{7c}$$

und fordern als Randbedingungen das Verschwinden von f/r bzw. das von $\frac{1}{r} \frac{df}{dr}$ am Rohrumfange und beide Male Ausschluß einer Singularität für $r = 0$. Ist $f_1(r)$ das ganze transzendente in Reihenform darstellbare Integral von (7c), so lauten die beiden transzendenten Gleichungen im Falle unserer Randbedingungen:

$$f_1(1) = 0 \quad \text{bzw.} \quad \left| \frac{1}{r} \frac{d f_1(r)}{d r} \right|_{r=1} = 0. \tag{8b}$$

Es soll nun aus der Differentialgleichung (7c) selbst heraus nachgewiesen werden, daß diese beiden transzendenten Gleichungen nur für β-Werte mit positiv imaginärem Bestandteil erfüllt sein können. Hierzu machen wir (7c) durch Multiplikation mit r^{-1} selbstadjungiert: (eine Differentiation nach r werde mit einem Strich bezeichnet)

$$\left(\frac{f'}{r}\right)' - \frac{\alpha^2 f}{r} = i\alpha R\left[\frac{\beta}{\alpha} - (1 - r^2)\right]\cdot\frac{f}{r}.$$

Setzen wir nun $f = f_r + i f_i$, $\beta = \beta_r + i\beta_i$ und trennen die reellen und imaginären Glieder, so erhalten wir:

$$\frac{1}{\alpha R}\left(\frac{f_r'}{r}\right)' = \frac{f_r}{r}\left(-\frac{\beta_i}{\alpha} + \frac{\alpha^2}{\alpha R}\right) - \frac{f_i}{r}\left[\frac{\beta_r}{\alpha} - (1 - r^2)\right]$$
$$\frac{1}{\alpha R}\left(\frac{f_i'}{r}\right)' = \frac{f_r}{r}\left[\frac{\beta_r}{\alpha} - (1 - r^2)\right] + \frac{f_i}{r}\left(-\frac{\beta_i}{\alpha} + \frac{\alpha^2}{\alpha R}\right).$$

Wird die erste dieser Gleichungen mit f_r/r, die zweite mit f_i/r multipliziert, beide addiert und über den Rohrquerschnitt integriert, so folgt

$$\frac{1}{\alpha R}\cdot\int_0^1\int_0^{2\pi}\left[\frac{f_r}{r}\left(\frac{f_r'}{r}\right)' + \frac{f_i}{r}\left(\frac{f_r'}{r}\right)'\right] r\,dr\,d\varphi$$
$$= \left(-\frac{\beta_i}{\alpha} + \frac{\alpha^2}{\alpha R}\right)\cdot\int_0^1\int_0^{2\pi}\left[\left(\frac{f_r}{r}\right)^2 + \left(\frac{f_i}{r}\right)^2\right] r\,dr\,d\varphi.$$

Formen wir das links stehende Integral nach dem Greenschen Satze um in[1])

$$\frac{1}{\alpha R}\int\left[\frac{f_r}{r^2}\,\frac{\partial f_r}{\partial r}\,ds + \frac{f_i}{r^2}\,\frac{\partial f_i}{\partial r}\,ds\right]$$
$$- \frac{1}{\alpha R}\cdot\int_0^1\int_0^{2\pi}\left[\left(\frac{f_r'}{r}\right)^2 + \left(\frac{f_i'}{r}\right)^2\right] r\,dr\,d\varphi,$$

so annulliert sich das an erster Stelle stehende Linienintegral längs des Rohrumfanges, da wir einerseits als Randbedingung das Verschwinden von f/r, andererseits das Verschwinden von $\frac{1}{r}\,\frac{df}{dr}$ am Rohrumfange gefordert haben. Wir haben also

---

1) Dies folgt aus dem Greenschen Satze:

$$\iint u\,\Delta v\,df + \iint \operatorname{grad} u\cdot\operatorname{grad} v\cdot df = \int u\,\frac{\partial v}{\partial n}\,ds,$$

wenn wir $u = \frac{f}{r^2}$ und $v = f$ setzen.

$$-\frac{1}{\alpha R}\cdot\int_0^1\int_0^{2\pi}\left[\left(\frac{f_r'}{r}\right)^2+\left(\frac{f_i'}{r}\right)^2\right]r\,dr\,d\varphi$$

$$=\left(-\frac{\beta_i}{\alpha}+\frac{\alpha^2}{\alpha R}\right)\cdot\int_0^1\int_0^{2\pi}\left[\left(\frac{f_r}{r}\right)^2+\left(\frac{f_i}{r}\right)^2\right]r\,dr\,d\varphi\,.$$

Aus dem wesentlich positiven Charakter der beiden Integranden folgt somit, daß β_i positiv und zwar größer als α^2/R sein muß. Diese Bedingung erwies sich[1] auch mit den strengen Grenzbedingungen des Verschwindens von $\frac{\varphi}{r}$ und $\frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr}$ am Rohrumfange für den Grenzfall verschwindender Strömung als erfüllt. Die Stabilität der Poiseuilleschen Strömung gegen achsensymmetrische Strömungen liegt nun eben darin, daß diese Relation auch für beliebige αR erfüllt bleibt.

Um nun die transzendente Gleichung (8) für den Fall großer αR zu lösen, benötigen wir noch die asymptotische Darstellung von $f_1(r)$. Gehen wir zu diesem Zwecke unter Voraussetzung, daß α^2 von der Größenordnung 1 ist, mit dem Ansatz

$$f=e^{g(r)}=e^{(\alpha R)^{\lambda}g_0+(\alpha R)^{\lambda-\mu}g_1+\cdots}$$

in die Differentialgleichung (7c)

$$f''-\frac{1}{r}f'-\alpha^2 f=-i\alpha R(W-c)f$$

ein $\left(W=1-r^2,\ c=\frac{\beta}{\alpha}\right)$, so erhalten wir

$$[(\alpha R)^{\lambda}g_0''+\cdots+(\alpha R)^{2\lambda}g_0'^2+2(\alpha R)^{2\lambda-\mu}g_0'g_1'+\cdots]$$
$$-\left[\frac{(\alpha R)^{\lambda}g_0'+\cdots}{r}\right]-\alpha^2=-i\alpha R(W-c).$$

Daraus folgt zunächst

$$(\alpha R)^{2\lambda}g_0'^2=-i\alpha R(W-c),$$

daher

$$\lambda=\tfrac{1}{2},\ g_0=\int\sqrt{-i(W-c)}\,dr\,.$$

Weiter ergibt sich

$$g_0''+2g_0'g_1'-\frac{g_0'}{r}=0,$$

---

[1] a. a. O. S. 842.

daher $g_1 = \frac{1}{2}\ln\frac{r}{g_0'}$. Wir erhalten somit die asymptotische Darstellung der Partikularintegrale in der Gestalt

$$\overline{f_{1,2}} = \frac{r^{1/2}}{(W-c)^{1/4}} \cdot e^{\pm\int\limits_{r_0}^{r}\sqrt{-i\alpha R(W-c)}\,dr}$$

Das ganze transzendente im Nullpunkt endlichbleibende Integral $\frac{f_1(r)}{r}$ von (7c) wird sich asymptotisch durch eine lineare Kombination der beiden asymptotischen Darstellungen von $\overline{f_1}$ und $\overline{f_2}$ darstellen. Die zweite der beiden transzendenten Gleichungen (8b) wird also asymptotisch lauten (C eine bestimmte Konstante):

$$|\overline{f_1}'|_{r=1} + C\cdot|\overline{f_2}'|_{r=1} = 0\,.$$

Führt man die angezeigten Differentiationen aus und vernachlässigt man noch Glieder von der Größenordnung $(\alpha R)^{-1/2}$, so findet man schließlich

$$e^{2\int\limits_{r_0}^{1}\sqrt{-i\alpha R(W-c)}\,dr} = +C\,,$$

welche Gleichung nach dem oben geführten Nachweis nur durch c-Werte mit positiv imaginärem Bestandteil befriedigt werden kann.

Nunmehr kehren wir zur transzendenten Gleichung (8) zurück:

$$\int\limits_{0}^{1} J_1(i\alpha r) f_1(r)\,dr = 0\,.$$

αR sei sehr groß. Ist dann erstens auch α sehr groß, so folgt direkt, da[1] $J_1(i\alpha r) \sim i\cdot\frac{e^{\alpha r}}{\sqrt{2\pi\alpha r}}$ wird, $f_1(1) = 0$, d. h. die erste der transzendenten Gleichungen (8b).

---

[1] Z. B. **Jahnke-Emde**, Funktionentafeln, Leipzig, B. G. Teubner, S. 100. 1909.

Ist andererseits α klein, so erhalten wir

$$\int_0^1 J_1(i\alpha r)\cdot\left\{\frac{r^{1/2}}{(W-c)^{1/4}}\,e^{\int_{r_0}^{r}\sqrt{-i\alpha R(W-c)}\,dr}+C\cdot\frac{r^{1/2}}{(W-c)^{1/4}}\cdot e^{-\int_{r_0}^{r}\sqrt{-i\alpha R(W-c)}\,dr}\right\}dr=0\,.$$

Die Integration ergibt bei Beschränkung auf Glieder höchster Größenordnung:

$$\frac{J_1(i\alpha)}{(-c)^{1/4}}\cdot\left\{\frac{e^{\int_{r_0}^{1}\sqrt{-i\alpha R(W-c)}\,dr}}{\sqrt{i\alpha Rc}}+C\cdot\frac{e^{-\int_{r_0}^{1}\sqrt{-i\alpha R(W-c)}\,dr}}{-\sqrt{i\alpha Rc}}\right\}=0\,,$$

oder

$$e^{2\int_{r_0}^{1}\sqrt{-i\alpha R(W-c)}\,dr}=+C,$$

d. h. die zweite der transzendenten Gleichungen (8b) in asymptotischer Form. Damit ist aber auch schon die Stabilität der Poiseuilleschen Strömung gegenüber achsensymmetrischen Störungen nachgewiesen.

Das Verhalten der Poiseuilleschen Strömung in Rohren gegenüber achsensymmetrischen Störungen ist also völlig analog dem der linearen Strömung zwischen parallelen Wänden. Die wesentlichen Züge sind kurz zusammengefaßt folgende: In mathematischer Hinsicht das Bemerkenswerteste ist die Zerspaltbarkeit des Eigenwertproblems der vollständigen Differentialgleichung vierter Ordnung in das zweier simultaner Differentialgleichungen zweiter Ordnung, welcher Umstand die vollständige Beweisführung der Stabilität ermöglicht. In physikalischer Hinsicht zeigt sich, daß die Flüssigkeit bei kleinem αR[1]) als Ganzes schwingt analog der Grundschwingung und den Oberschwingungen einer eingespannten Kreismembran. Bei größer werdendem αR werden offenbar diese Schwingungen in Richtung der Hauptströmung und zwar am stärksten in der Rohr-

---

1) a. a. O. S. 842.

achse immer mehr und mehr verzerrt, bis schließlich bei einem gewissen αR ein Zerreißen stattfindet. Die Störung rückt immer mehr in einzelne Schicht zusammen und artet schließlich in der Grenze reibungsloser Flüssigkeit[1]) in Wirbel aus, die auf eine unendlich dünne Schicht $r = \text{const.}$ konzentriert sind, während überall sonst im Rohr die Zusatzwirbelung $\zeta = \frac{1}{2r} \Delta \psi$ der Störung verschwindet $\left(\varphi'' - \frac{1}{r}\varphi' - \alpha^2 \varphi = 0\right)$. Während alle Schwingungen für endliche αR gedämpft sind, überlagern sich im Grenzfall reibungsloser Flüssigkeit stationäre, d. h. weder gedämpfte noch angefachte, Schwingungen auf die Hauptströmung, die sich somit im indifferenten Gleichgewicht den Störungen gegenüber befindet. Natürlich darf bei Überlagerung dieser stationären Schwingungen die gesamte ausströmende Flüssigkeitsmenge sich nicht ändern, was auch tatsächlich der Fall ist, wie aus

$$\int_0^1 w \cdot 2\pi r \, d r = -2\pi \int_0^1 \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \cdot r \, dr = 2\pi \left| \psi_1 \right|_{r_0}^{0} + 2\pi \left| \psi_2 \right|_{1}^{r_0}$$

$$= 2\pi [\psi_1(0) - \psi_1(r_0) + \psi_2(r_0) - \psi_2(1)] = 0$$

folgt, wenn ψ_1 die Stromfunktion im Intervall $0 \leqq r \leqq r_0$ und ψ_2 im Intervall $r_0 \leqq r \leqq 1$ bedeuten und $r = r_0$ die Schicht der nichtverschwindenden Zusatzringwirbelung, in der natürlich ψ (d. h. die radiale Geschwindigkeit) stetig sein muß, dagegen $\partial \psi / \partial r$ unstetig sein wird, d. h. eine Gleitung stattfindet.

2. Das Verhalten der Poiseuilleschen Strömung gegenüber dreidimensionalen Störungen

Von diesen Resultaten aus ergibt sich nun ein wichtiger Gesichtspunkt für die Stabilitätsfrage der Poiseuilleschen Strömung im Falle dreidimensionaler Störungen derselben und für die Stabilitätsfrage der Strömung mit parabolischer Geschwindigkeitsverteilung zwischen parallelen Wänden. Bekanntlich resultiert für Strömungen zwischen parallelen Wänden im Grenzfall reibungsloser Flüssigkeit durch Grenzübergang $\alpha R \rightarrow \infty$ die gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$(\varphi'' - \alpha^2 \varphi)(w - c) - w'' \varphi = 0$$

---

1) a. a. O. S. 840.

mit den Randbedingungen, daß φ an beiden Wänden verschwinden muß. Diese Differentialgleichung besitzt nun im Falle linearer Hauptströmung $w = y$, $w'' = 0$ *nur* die singulären Lösungen $w = y = c$, im Falle einer Strömung mit parabolischer Geschwindigkeitsverteilung $w = 1 - y^2$ dagegen neben den singulären Lösungen $w = 1 - y^2 = c$ noch die von Heisenberg[1] angegebene „Potentiallösung" $\alpha = 0$, $c = 0$, $\varphi = w$, die als entartete Schwingung zu betrachten ist (einem Hin- und Herpendeln der Hauptströmung zwischen den parallelen Wänden entsprechend). Die Zusatzwirbelung der Störung $(\varphi'' - \alpha^2 \varphi)$ ist über den ganzen Querschnitt konstant $(= -2)$.

Andererseits erhält man für den Grenzfall ruhender Flüssigkeit zwischen parallelen Wänden die Differentialgleichung

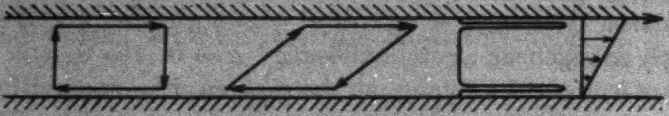
$$\left\{\Delta - \frac{1}{\nu}\frac{\partial}{\partial t}\right\} \cdot \Delta \psi = 0,$$

wobei $\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ (ν = kinematische Zähigkeit), mit den Randbedingungen, daß ψ und $\partial \psi / \partial y$ an den beiden Wänden verschwinden muß. Es ergeben sich dann die von Rayleigh diskutierten aperiodischen Schwingungen der Flüssigkeit als Ganzes und zwar das unsymmetrische Schwingungssystem der geraden Funktionen (einer ungeradzahligen Unterteilung der ganzen Flüssigkeit entsprechend) und das symmetrische Schwingungssystem der ungeraden Funktionen (einer geradzahligen Unterteilung der ganzen Flüssigkeit entsprechend). Ein Vergleich mit den achsensymmetrischen Schwingungen ruhender Flüssigkeit im Rohre lehrt, daß diese Schwingungen der Flüssigkeit zwischen parallelen Wänden sozusagen das unsymmetrische Schwingungssystem der geraden Funktionen mehr enthalten. Und dem entspricht, daß auch in der Grenze reibungsloser Flüssigkeit im Falle parabolischer Geschwindigkeitsverteilung neben den singulären Lösungen, die im Rohr allein vorhanden sind, noch die oben angegebene Potentiallösung auftritt.

Bekanntlich erfolgt nun der Übergang von dem Schwingungssystem ruhender Flüssigkeit zu dem Schwingungssystem der singulären Lösungen für reibungslose Flüssigkeit im Falle linearer Hauptströmung zwischen parallelen Wänden ganz analog dem Übergang der Schwingungssysteme im Falle achsensymmetrischer Störungen der Poiseuilleschen Strömung und zwar nach folgendem Schema.[1])

---

[1] W. Heisenberg, Ann. d. Phys. 74. S. 577. 1924.



Grundschwingung der linearen Strömung zwischen parallelen Wänden bei wachsendem αR

Die gezeichnete Grundschwingung der geraden Funktionen wird in Richtung der Hauptströmung immer mehr und mehr verzerrt, bis schließlich bei einem gewissen αR ein Zerreißen stattfindet. Die Störung rückt in eine einzelne Schicht zusammen und artet in der Grenze reibungsloser Flüssigkeit in Wirbel aus, die auf eine unendlich dünne Schicht $y = \text{const.}$ konzentriert sind.

Es scheint nun klar, daß bei parabolischer Hauptströmung die stärkste Verzerrung in der Mitte (der größten Geschwindigkeit entsprechend) stattfinden wird. Die Grundschwingung der geraden Funktionen wird jedoch dieser verzerrenden Wirkung der Hauptströmung standzuhalten suchen und bei ihrem schließlich doch eintretenden Zerreißen möglicherweise Querschwingungen in der Grenzschicht erzeugen, die dann nach Prandtl[2]) zur Instabilität führen. Eine solche Instabilität tatsächlich gefunden zu haben, wurde bekanntlich von Heisenberg[3]) behauptet, doch können seine Rechnungen infolge der ungenügenden mathematischen Grundlagen nicht als beweisend angesehen werden.[3])

Sollte dieser Gedankengang das Richtige treffen, so wäre damit gezeigt, daß die lineare Strömung zwischen parallelen Wänden *nur* als Analogon zu den achsensymmetrischen Stö-

---

1) L. Hopf, Ann. d. Phys. 43. S. 1. 1914.

2) L. Prandtl, Phys. Ztschr. 23. S. 19. 1922; O. Tietjens, Ztschr. f. angew. Math. u. Mech. 5. S. 200. 1925.

3) W. Heisenberg, a. a. O., vgl. hierzu F. Noether, Ztschr. f. angew. Math. u. Mech. 6. S. 232. 1926 und L. Hopf, Handb. d. Phys. 7. S. 133. 1927. Berlin, J. Springer.

rungen der Poiseuilleschen Strömung aufzufassen ist, während die Strömung mit parabolischer Geschwindigkeitsverteilung zwischen parallelen Wänden das Analogon für den Fall dreidimensionaler Störungen der eigentlichen Poiseuilleschen Strömung wäre.

Überlagert man aber auf die Poiseuillesche Strömung dreidimensionale Störungen, so wird die resultierende Differentialgleichung vierter Ordnung so außerordentlich kompliziert, daß eine Behandlung derselben gänzlich aussichtslos erscheint. Es kann daher im folgenden nur unsere Aufgabe sein, die erwähnte Analogie durch die Diskussion der beiden Grenzfälle ruhender und reibungsloser Flüssigkeit zu belegen.

In erster Linie ist daher der Nachweis erforderlich, daß im Falle dreidimensionaler Störungen der Poiseuilleschen Strömung nicht etwa schon eine Instabilität im Grenzfall reibungsloser Flüssigkeit vorliegt. Dies gelingt leicht in folgender Weise. Unter Zugrundelegung von Zylinderkoordinaten r, φ, z mit den entsprechenden Geschwindigkeiten u, v, w, nehmen, wenn man auf die Poiseuillesche Strömung $W = 1 - r^2$ dreidimensionale Störungen überlagert und ihre Quadrate und Produkte vernachlässigt, die reibungslosen hydrodynamischen Grundgleichungen die Form an:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + W \frac{\partial u}{\partial z} = - \frac{\partial p}{\varrho \, \partial r}$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + W \frac{\partial v}{\partial z} = - \frac{\partial p}{\varrho \, r \, \partial \varphi}$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial W}{\partial r} + W \frac{\partial w}{\partial z} = - \frac{\partial p}{\varrho \, \partial z} \,.$$

Hierzu kommt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial \varphi} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \,.$$

Werden nun aus diesen vier Gleichungen der Druck und die beiden Geschwindigkeiten v und w eliminiert, so erhält man mit dem Ansatz $u = u(r) \cdot e^{i(\beta t - \alpha z - \gamma \varphi)}$ die gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung für $u(r)$:

$$\frac{r^3}{\gamma^2 + \alpha^2 r^2} u'' + \frac{r^2 (3\gamma^2 + \alpha^2 r^2)}{(\gamma^2 + \alpha^2 r^2)^2} u'$$
$$+ \frac{r}{(\gamma^2 + \alpha^2 r^2)^2} (\gamma^2 - \gamma^4 - 2\gamma^2 \alpha^2 r^2 - \alpha^2 r^2 - \alpha^4 r^4) u$$
$$+ \frac{4 \gamma^2 r^3}{(\gamma^2 + \alpha^2 r^2)^2} \, \frac{1}{1 - r^2 - c} u = 0 \,.$$

Hierzu kommen als Randbedingungen, daß u für $r = 0$ endlich bleiben und am Rohrumfange verschwinden muß $\left(c = \frac{\beta}{\alpha}\right)$. Wie man sieht, wurde die Differentialgleichung gleich in selbstadjungierte Gestalt gebracht, was man ja bekanntlich immer durch Multiplikation mit einem geeigneten Faktor erreicht. Mit den Abkürzungen

$$p = \frac{r^3}{\gamma^2 + \alpha^2 r^2}\,, \quad q = \frac{r}{(\gamma^2 + \alpha^2 r^2)^2}(\gamma^2 - \gamma^4 - 2\gamma^2 \alpha^2 r^2 - \alpha^2 r^2 - \alpha^4 r^4)$$

$$\text{und } s = \frac{4\gamma^2 r^3}{(\gamma^2 + \alpha^2 r^2)^2}\,,$$

wobei s im Intervall $0 \leqq r \leqq 1$ nicht negativ ist, lautet sie

$$p u'' + p' u' + q u + \frac{s}{1 - r^2 - c} u = 0\,.$$

Sind nun u_1 und u_2 die zu c_1 und c_2 gehörigen Eigenfunktionen, so ist also

$$(p u_1')' + q u_1 + \frac{s}{1 - r^2 - c_1} u_1 = 0\,,$$

$$(p u_2')' + q u_2 + \frac{s}{1 - r^2 - c_2} u_2 = 0\,.$$

Multipliziert man die erste Gleichung mit u_2, die zweite mit u_1, subtrahiert und integriert schließlich von $r = 0$ bis $r = 1$, so wird

$$\left| p(u_1' u_2 - u_1 u_2') \right|_0^1 + (c_1 - c_2) \cdot \int_0^1 s \frac{u_1}{1 - r^2 - c_1} \, \frac{u_2}{1 - r^2 - c_2} \, dr = 0\,,$$

wovon der erste Term wegen der Grenzbedingungen am Rohrumfange und des Verschwindens von p für $r = 0$ gleich Null wird. Würde es nun komplexe Eigenwerte c geben, so müßte mit $c_1 = a + b i$ auch der konjugiert komplexe Eigenwert $c_2 = a - b i$ vorhanden sein. Die zugehörigen Eigenfunktionen seien $u_1 = u_r + i u_i$ und $u_2 = u_r - i u_i$. Es würde also folgen, da $c_1 - c_2 = 2bi \neq 0$,

$$\int_0^1 s \frac{u_r^2 + u_i^2}{(1 - r^2 - a)^2 + b^2} \, dr = 0\,,$$

was natürlich wegen des wesentlich positiven Charakters des Integranden unmöglich ist. Bis vor kurzem hätte man wohl aus diesem Ergebnis auf eine unbeschränkte Stabilität der Poiseuilleschen Strömung geschlossen. Nach den Ausführungen Prandtls[1]) ist jedoch ein solcher Schluß erst bei Nichtexistenz reeller Potentiallösungen gerechtfertigt.

In der Grenze reibungsloser Flüssigkeit sind somit alle Eigenwerte c reell. Dagegen gelingt es in der Tat wegen des unbestimmten Charakters der Funktion q im Intervall $0 \leqq r \leqq 1$ nicht, durch eine ähnliche Schlußweise zu zeigen, daß etwa nur die reellen singulären Lösungen vorhanden sind. Tatsächlich findet man auch ohne weiteres aus der Anschauung, daß folgende entartete Schwingung als Möglichkeit vorhanden ist, einem Wertesystem $\beta = 0$, $\alpha = 0$, $\gamma = 1$, $u = 0$, $v = 0$, $w = W + c\,W' e^{-i\varphi} = 1 - r^2 - 2\,c\,r\,e^{-i\varphi}$ entsprechend. Diese Lösung genügt natürlich den hydrodynamischen Grundgleichungen, wie durch Differentiation von

$$\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial w}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\,\frac{\partial^2 w}{\partial \varphi^2} = \text{const. nach } r$$

folgt, andererseits wird aber auch die gesamte ausströmende Flüssigkeitsmenge durch Überlagerung dieser stationären, entarteten Schwingung nicht geändert, was man wie folgt einsieht:

$$\int_0^1\!\!\int_0^{2\pi} w\,r\,dr\,d\varphi = \int_0^1\!\!\int_0^{2\pi} W\,r\,dr\,d\varphi + \int_0^1\!\!\int_0^{2\pi} c\,W' e^{-i\varphi}\,r\,dr\,d\varphi = \pi\,\overline{W}\,,$$

da ja das zweite Integral verschwindet. Die Wirbelverteilung der Hauptströmung wird durch die überlagerte Störung derart geändert, daß sich einerseits dem mit r proportionalen Ringwirbel der Hauptströmung ein Ringwirbel $c \cos \varphi$, andererseits ein Radialwirbel $c \sin \varphi$ überlagert. Daß die angegebene Lösung eine Gleitung an den Rohrwänden ergibt, kann nicht stören, da es sich um eine reibungslose Flüssigkeit handelt. Diese Schwingung, die offenbar einem Hin- und Herpendeln der Poiseuilleschen Strömung im Rohre entspricht, ist also das vollkommene Analogon der Heisenbergschen Potentiallösung für die Strömung mit parabolischer Geschwindigkeitsverteilung zwischen parallelen Wänden.

Wenden wir uns nun dem Grenzfall ruhender Flüssigkeit zu, so interessieren wir uns unter Voraussetzung kleiner α,

---

1) L. Prandtl, a. a. O.

d. h. großer Wellenlänge der Störung in der Strömungsrichtung, für die Stromlinien in Querschnitten senkrecht zur Strömungsrichtung. In erster Annäherung können wir die Strömung in diesen Querschnitten als durch w unbeeinflußt betrachten und die **Stokessche** Stromfunktion durch

$$u = \frac{\partial \psi}{r\,\partial \varphi}, \qquad v = -\frac{\partial \psi}{\partial r}$$

einführen. Dann erhalten wir, indem wir Quadrate und Produkte von ψ und seinen Ableitungen vernachlässigen, die partielle Differentialgleichung vierter Ordnung[1])

$$\left\{\Delta - \frac{1}{\nu}\,\frac{\partial}{\partial t}\right\}\cdot \Delta \psi = 0,$$

wobei $\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\,\frac{\partial^2}{\partial r^2}$. Der Ansatz $\psi = \chi(r)\cdot e^{i(\beta t - \gamma\varphi)}$ ergibt, da $\beta = i n$ (n positiv, da es sich um Schwingungen um eine stabile Gleichgewichtslage handelt) sein muß,

$$\left\{\Delta + \frac{n}{\nu}\right\}\cdot \Delta \chi = 0.$$

Hierzu kommen als Randbedingungen, daß χ/r und $d\chi/dr$ am Rohrumfange verschwinden müssen und für $r = 0$ keine Singularität auftreten darf. Da die beiden Operatoren $\Delta + \frac{n}{\nu}$ und Δ offenbar kommutativ sind, erhalten wir die allgemeine Lösung additiv aus den Lösungen der beiden Differentialgleichungen

$$\Delta \chi_1 \equiv \chi_1'' + \frac{1}{r}\chi_1' - \frac{\gamma^2}{r^2}\chi_1 = 0,$$

$$\Delta \chi_2 + \frac{n}{\nu}\chi_2 \equiv \chi_2'' + \frac{1}{r}\chi_2' + \left(\frac{n}{\nu} - \frac{\gamma^2}{r^2}\right)\chi_2 = 0.$$

Die allgemeinen Lösungen dieser beiden Differentialgleichungen sind nun:

$$\chi_1 = c\,r^{\gamma} + d\,r^{-\gamma},$$

$$\chi_2 = e\,J_\gamma\left(\sqrt{\frac{n}{\nu}}\,r\right) + f\,H_\gamma^{(1)}\left(\sqrt{\frac{n}{\nu}}\,r\right).$$

---

1) Ann. d. Phys. 83. S. 845. 1927.

Die Bedingung des Endlichbleibens von χ/r für $r = 0$ ergibt $d = f = 0$. Also hat man spezieller:

$$\chi = c\,r^{\gamma} + e\,J_{\gamma}\left(\sqrt{\frac{n}{\nu}}\,r\right).$$

Die Randbedingungen am Rohrumfange ($r = a$) fordern schließlich das Verschwinden der Determinante

$$\begin{vmatrix} a^{\gamma-1} & \frac{1}{a} J_{\gamma}\left(\sqrt{\frac{n}{\nu}}\,a\right) \\ \gamma\, a^{\gamma-1} & -\frac{\gamma}{a} J_{\gamma}\left(\sqrt{\frac{n}{\nu}}\,a\right) + \sqrt{\frac{n}{\nu}}\,J_{\gamma-1}\left(\sqrt{\frac{n}{\nu}}\,a\right) \end{vmatrix} = 0.$$

Die transzendente Gleichung für n lautet daher

$$\frac{1}{2\gamma}\sqrt{\frac{n}{\nu}} \cdot a\,J_{\gamma-1}\left(\sqrt{\frac{n}{\nu}}\,a\right) = J_{\gamma}\left(\sqrt{\frac{n}{\nu}}\,a\right).$$

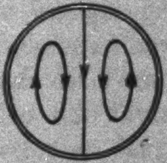
Für den einfachsten Fall $\gamma = 1$ wird diese zu

$$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{n}{\nu}} \cdot a\,J_{0}\left(\sqrt{\frac{n}{\nu}}\,a\right) = J_{1}\left(\sqrt{\frac{n}{\nu}}\,a\right),$$

deren kleinste Wurzel $a\sqrt{\frac{n}{\nu}} = 5{,}136$ ist. Die Stromfunktion wird allgemein

$$\psi = \left[r^{\gamma} - \frac{a^{\gamma}}{J_{\gamma}\left(\sqrt{\frac{n}{\nu}}\,a\right)} J_{\gamma}\left(\sqrt{\frac{n}{\nu}}\,r\right)\right] \cdot e^{-i\gamma\varphi - nt}$$

und entspricht im einfachsten Falle $\gamma = 1$ und $a\sqrt{\frac{n}{\nu}} = 5{,}136$ aperiodischen Schwingungen der ganzen Flüssigkeit nach folgendem Schema:



Die gezeichnete Schwingung ist aber offenbar gerade das gesuchte Analogon zur Grundschwingung der geraden Funktionen zwischen parallelen Wänden, die einem vertikalen axialen Schnitt entspricht.

Wir haben also gesehen, daß sich die wesentlichen unterscheidenden Züge im Verhalten der Poiseuilleschen Strömung gegenüber achsensymmetrischen und gegenüber dreidimensionalen Störungen wiederfinden im Verhalten einer Strömung mit linearer und einer Strömung mit parabolischer Geschwindigkeitsverteilung zwischen parallelen Wänden gegenüber zweidimensionalen, in der Strömungsrichtung überlagerten Störungen.

Sollte daher eine einwandfreie Durchrechnung dieser letzteren Strömung in Zukunft gelingen, so werden damit wohl auch alle wesentlichen Eigenschaften der Poiseuilleschen Strömung in Rohren wiedergegeben werden.

Wien, im September 1927.

(Eingegangen 21. Oktober 1927)

7. *Über das Spektrum der CaSrS-Samarium-Mischphosphore;*

von M. Travniček

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz, Nr. 57)

Inhaltsübersicht: 1. Versuchsanordnung. — 2. Die Ausgangsmaterialien. — 3. Darstellung der Mischphosphore auf trockenem Wege. — 4. Beobachtungsverfahren. — 5. Darstellung der Mischphosphore auf nassem Wege. — 6. Spektrale Beobachtungen. — 7. Alterungserscheinungen. — Beziehungen zwischen Schwingungszahl und Gitterkonstante. — 8. Bleisulfat-Samariumphosphore. — 9. Ergebnisse.

1. Versuchsanordnung

In einer früheren Arbeit[1]) wurde die Herstellung von Grundmetall-Mischphosphoren der Zusammensetzung

$$\left[\underset{m}{\mathrm{Ca}}\underset{n}{\mathrm{Sr}}\right]\mathrm{SSm} + \mathrm{LiF}$$

beschrieben, welche an Intensität und Dauer des Nachleuchtens die einfachen Samariumphosphore übertreffen. Dabei hat es sich ergeben, daß die Emissionsspektren dieser Mischphosphore zwar dem Aussehen nach ein den einfachen Phosphoren im wesentlichen gleichartiges Spektrum zeigen, dessen Lage jedoch mit der prozentuellen Zusammensetzung der Grundmasse sich ändert; es konnte nämlich bei allen Linien[2]) (Banden) dieser Spektren eine mehr oder weniger große Verschiebung gegenüber den Spektren der einfachen Phosphore beobachtet werden und es wurde schon damals die Vermutung ausgesprochen, daß sich die Schwingungszahlen der Linien nicht linear mit der prozentuellen Zusammensetzung der Grundsubstanz änderten. Zweck dieser Arbeit ist es vor allem, soweit die mir zur Ver-

---

1) M. Travniček, Ann. d. Phys. 79. S. 237. 1926.

2) Wie bei den einfachen Phosphoren werden auch die Emissionsbanden der Mischphosphore als „Linien" bezeichnet werden, obgleich manche bis zu 50 ÅE. breit sind.

fügung stehenden Mittel es gestatten, möglichst genau die Wellenlänge dieser Phosphoreszenzlinien bei Zimmertemperatur zu bestimmen und deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Grundsubstanz des Phosphors festzustellen. Obwohl für die Mehrzahl dieser Phosphoreszenzlinien eine große Dispersion ungünstig ist, weil dann infolge der Lichtschwäche manche Linien überhaupt nicht mehr gesehen werden können, andere wieder nur als etwa 20—60 Å breite verwaschene Lichtflecke erscheinen, deren Maxima nur ungenau meßbar sind, so ist sie doch andererseits wieder von Vorteil, weil dabei die Intensität des kontinuierlichen Untergrundes geschwächt wird. Da die Versuche, das Spektrum mit Pinachromblau sensibilisierten Platten photographisch aufzunehmen, trotz vielstündiger Exposition an der außerordentlichen Lichtschwäche scheiterten, mußte subjektiv beobachtet werden.

Zur Zerlegung des Phosphorlichtes diente ein mittelgroßes Konkavgitter von Rowland, welches 14438 Furchen pro engl. Zoll enthält und einen Krümmungsradius von 6 Fuß besitzt. Die Dispersion ist dabei so groß, daß im Spektrum 2. Ordnung, mit welchem immer gearbeitet wurde, einer Ångströmeinheit etwas mehr als 0,2 mm entspricht. Das Gitter und der an Stelle der photographischen Platte befindliche Beobachtungsrahmen waren fest auf einem Tisch montiert, der Spalt beweglich. Da immer nur ein kleiner Spektralbereich, entweder die rote oder grüne Teilbande zu betrachten war und es dabei nur geringe Lageänderungen festzustellen galt, konnte die ganze Aufstellung während einer vollen Beobachtungsreihe unverändert belassen werden. Am Beobachtungsrahmen befand sich eine wagerecht verschiebbare Leiste mit einer darauf senkrecht stehenden feinen Nadel, die als Ablesemarke diente, da mit dunkeladaptiertem Auge beobachtet werden mußte. Durch horizontales Verschieben der Leiste konnte die Nadel[1]) in die Mitte des reellen Bildes der zu messenden Linie gebracht werden, wobei eine beweglich angebrachte Lupe genaues Einstellen gestattete. Auf der Leiste befand sich ein leicht auswechselbarer Kartonstreifen aufgespannt, in gleicher Höhe

---

1) Zur Messung besonders lichtschwacher Linien war es zweckmäßig, die Nadelspitze mit einem schwach nachleuchtenden Phosphor zu bestreichen, weil sonst die Nadel nicht gesehen werden konnte.

damit, am Rahmen befestigt, war ein senkrecht verschiebbarer federnder Druckknopf mit einer Nadelspitze. Bei Betätigung des Druckknopfes entstand durch Eindringen der Spitze ein feines Loch im Karton. So war es möglich, die Nadel durch wagerechtes Verschieben der Leiste auf alle Linien einer Teilbande einzustellen und deren Lage mittels des Druckknopfes auf dem Kartonstreifen zu markieren. Durch jeweilig kleine senkrechte Verschiebungen des Knopfes konnte die Markierung derselben Linien am gleichen Streifen sehr oft (über 20 mal) untereinander vorgenommen werden. Nach Beendigung einer Beobachtungsserie wurde der Streifen ausgetauscht und bei Tageslicht ausgemessen. Zum Vergleich dienten die Linien einer Quecksilberdampflampe, deren Licht mittels eines Spiegels auf den Spalt fiel. Die Phosphoreszenzbanden, sowie das Vergleichsspektrum wurden immer mit derselben Spaltbreite beobachtet und zwar je nach der Lichtstärke der Linien gewöhnlich zwischen 0,2—0,4 mm.

Die Erregung des vom Spalt ungefähr 20 cm entfernten Phosphors geschah durch das Licht einer mit 16 Ampere brennenden Gleichstromkohlenbogenlampe. Die Anordnung war dieselbe wie bei den früheren Untersuchungen mit Benützung von Blau-Uviolglas, Lichtsammeltrichter und Wassertrog. Der Raum zwischen Spalt, Gitter und Rahmen war mit schwarzem Karton von der Umgebung abgeschlossen, so daß kein störender Lichtschein zum Gitter gelangte. Sehr oft erwies es sich vorteilhaft, vor den Spalt ein Lichtfilter[1]) (Rapid-Filtergelb der Farbwerke Höchst a. M.) zu setzen, um auch jede Spur von blauem Licht (3. Ordnung) abzuhalten.

2. Die Ausgangsmaterialien

Um ein quantitativ genau bestimmtes Mengenverhältnis bei Herstellung der Mischphosphore zu erzielen, mußten die verwendeten Erdalkalien vorerst auf ihre Reinheit und ihren Gehalt an Calcium bzw. Strontium sorgfältig untersucht werden.

Das Calciumoxyd wurde durch langdauerndes, heftiges Glühen von chemisch gereinigtem, aus Laaser-Marmor gewonnenem Calciumcarbonat erhalten, war vollkommen magnesium- und strontiumfrei und entsprach seinem Gewichte nach der chemischen Formel. Das Strontiumoxyd, bezogen als „Strontium oxydatum puriss. siccum“, bestand der Hauptsache nach aus Strontiumhydrat $SrO + H_2O$ und einigen Prozenten Strontiumcarbonat $SrCO_3$ nebst Spuren von CaO, so daß ein Gramm des verwendeten Strontiumpräparates 0,810 Gramm reines SrO enthielt.

---

[1]) Hrn. Prof. Hofrat Dr. K. **Rosenberg** sei für die freundliche Überlassung des Farbstoffes auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Vor der Analyse mußte eine größere Menge der zur Verwendung bestimmten Erdalkalioxyde fein zerrieben, tüchtig durchgeschüttelt und vermengt werden, damit möglichste Sicherheit gegeben war, daß jede Teilprobe der Masse die nämliche Zusammensetzung hatte. Die Gehaltsbestimmung an Calcium und Strontium der betreffenden Präparate erfolgte auf zweierlei Weise: einmal durch heftiges anhaltendes Glühen, um die flüchtigen Bestandteile (H_2O und CO_2) auszutreiben und Wägung des verbliebenen Rückstandes, — das andere Mal durch Fällung der in Salzsäure gelösten Substanz mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat in der Wärme, Erhitzen des gewaschenen Niederschlages bis zur dunklen Rotglut, Befeuchten des Ganzen mit eimigen Tropfen Wasser, Zugabe von etwas gepulvertem Ammoniumcarbonat und nochmaliges langsames Erhitzen, diesmal aber nur auf etwa 300° C, um Wasser und den Überschuß von Ammoniumcarbonat zu entfernen. Beide Verfahren ergaben fast völlig identische Werte.

3. Darstellung der Mischphosphore auf trockenem Wege

Die Herstellung der Mischphosphore geschah zunächst auf eine seinerzeit beschriebene Art durch Verreibung der festen feinpulverisierten Substanzen in der Reibschale. Die auf diese Weise gebildeten Phosphore werden als Mischphosphore der Serie I bezeichnet.

Bei allen diesen und im folgenden untersuchten Samarium-Mischphosphoren wurde das Mengenverhältnis in Molprozenten ausgedrückt. In den Phosphorformeln kam dies derart zum Ausdruck, daß vor den unter den Symbolen der Grundmasse stehenden Verhältniszahlen „Mol“ gesetzt wurde. Diese Zahlen geben somit übersichtlich nebst dem Gewichte auch die relative Atom- bzw. Molekülanzahl der einzelnen Komponenten an. Es wurden Phosphore mit stufenweiser Änderung der Zusammensetzung von 10 zu 10, manchmal auch von 5 zu 5 Molproz. erzeugt.

4. Beobachtungsverfahren

Zur Beobachtung der spektralen Verschiebung eignet sich am besten die scharfe rote Hauptlinie[1]), welche einerseits die größte Intensität und Schärfe hat, andererseits die größte Verschiebung zeigt (fast 23 Å). Zur Bestimmung der Wellenlänge wurde an jeder Linie eine Reihe von Beobachtungen (meist 15 oder mehr) gemacht, aus all diesen Messungen das Mittel gebildet und dabei eine Meßgenauigkeit mit einer maximalen Abweichung von ± 0,3 ÅE. erreicht. Die so ermittelten Werte der Wellenlänge der roten Hauptlinie sind in Tab. 1 zusammengestellt und der wahrscheinlichste Gang der Linienverschiebung ist mit der molprozentuellen Zusammensetzung aus der Kurve I, Fig. 1 zu entnehmen. Wie man sieht, verschiebt sich die Lage der Linie mit zunehmendem Calciumgehalt nach längeren Wellen, jedoch zeigen sich dabei bedeutende Unregelmäßigkeiten, die nicht durch Fehler in der Wellenlängenbestimmung erklärt werden können. — Da auch Phosphore, die mit genau denselben Gewichtsmengen und unter ganz gleichen Bedingungen (Glühdauer, Temperatur, Zusatz) hergestellt wurden, im Emissionsspektrum große Wellenlängendifferenzen zeigten, so wurde geschlossen, daß der Grund dieser Unstimmigkeit in einer unvollständigen chemischen Umsetzung der beteiligten Stoffe liegen müsse. Dies wird verständlich, wenn wir uns die Herstellungsbedingungen vergegenwärtigen. — Die beiden verwendeten Erdalkalipräparate CaO und SrO + H_2O zeigen strukturelle Verschiedenheiten. Während das CaO aus harten Körnern besteht und diese Beschaffenheit auch in feinstgemahlenem Zustande und bei hoher Temperatur immer beibehält, schmilzt das Strontiumoxydhydrat bereits bei Rotglut und wird schon unterhalb der Siedetemperatur des Schwefels unter Entweichung von Wasserdampf quantitativ zu Strontiumsulfid und Strontiumsulfat umgesetzt.

Beachtet man, daß der Vorgang bei der Erzeugung z. B. eines reinen CaS-Phosphors so stattfindet, daß die harten

---

[1]) In der früheren Arbeit als Hauptlinie 3 der Teilgruppe *a*—*b* bezeichnet.

Tabelle 1

Nr.	Zusammensetzung der Mischphosphore der Serie I	Ca Mol-%	Lage der scharfen roten Hauptlinie (Mittelwert) ÅE.	Anzahl der Beobachtungen	Größte Abweichung vom Mittelwert: ÅE.
159	$\mathrm{Ca\ S}\,\underset{0{,}08}{\mathrm{Sm}} + \underset{(30)}{\mathrm{LiF}}$	100	6058,6	56	+ 2,2 − 1,7
361	$\left[\underset{\mathrm{Mol}\ 19:1}{\mathrm{CaSr}}\right]\mathrm{S}\,\underset{0{,}08}{\mathrm{Sm}} + \underset{(30)}{\mathrm{LiF}}$	95	6057,8	17	+ 1,4 − 0,4
363	” 9:1 ” ” ”	90	6056,9	20	+ 1,5 − 2,4
332	” 9:1 ” ” ”	90	6055,9	48	+ 4,4 − 2,4
328	” 4:1 ” ” ”	80	6055,2	26	+ 1,5 − 1,9
334	” 3:1 ” ” ”	75	6055,9	16	+ 2,4 − 2,4
345	” 7:3 ” ” ”	70	6055,0	23	+ 1,9 − 2,4
329	” 3:2 ” ” ”	60	6053,4	24	+ 1,5 − 1,5
346	” 11:9 ” ” ”	55	6051,8	20	+ 2,4 − 2,4
343	” 11:9 ” ” ”	55	6053,6	21	+ 1,9 − 1,9
323	” 1:1 ” ” ”	50	6050,7	22	+ 3,6 − 3,2
342	” 2:3 ” ” ”	40	6049,9	21	+ 1,9 − 1,5
341	” 3:7 ” ” ”	30	6046,1	21	+ 2,9 − 7,2
350	” 1:3 ” ” ”	25	6043,4	48	+ 6,8 − 4,4
325	” 1:4 ” ” ”	20	6042,3	25	+ 3,4 − 3,4
344	” 3:17 ” ” ”	15	6041,5	20	+ 2,4 − 1,0
360	” 1:9 ” ” ”	10	6041,1	19	+ 3,4 − 2,9
335	” 1:19 ” ” ”	5	6037,9	17	+ 3,0 − 5,0
245	$\mathrm{Sr\ S}\,\underset{0{,}08}{\mathrm{Sm}} + \underset{(30)}{\mathrm{LiF}}$	0	6036,8	50	+ 1,7 − 1,7

CaO-Körnchen mit dem Schwefel ziemlich rasch bis gegen 900° C erhitzt werden, so wird es erklärlich, daß nur ein Teil der Stoffe miteinander in Reaktion treten können. Es wird sich nämlich jedes Kalkkörnchen mit einer Schichte aus einem Gemisch von CaS und $CaSO_4$ überziehen und dadurch ein Fortschreiten der Reaktion ins Innere erschweren, während der übrige Schwefel schon bei Erreichung seines Siedepunktes als Dampf entweicht. Berücksichtigt man weiter, daß bei beginnender Rotglut der mit dem Erdalkalioxyd zusammen verriebene Zusatz, — hier LiF, — zu schmelzen beginnt, also erst, nachdem gewöhnlich kein freier Schwefel mehr vorhanden ist, dieser dann die einzelnen Körnchen als glasartigen Schmelzfluß wie mit einer Schutzhülle umschließt, so wird es ver-

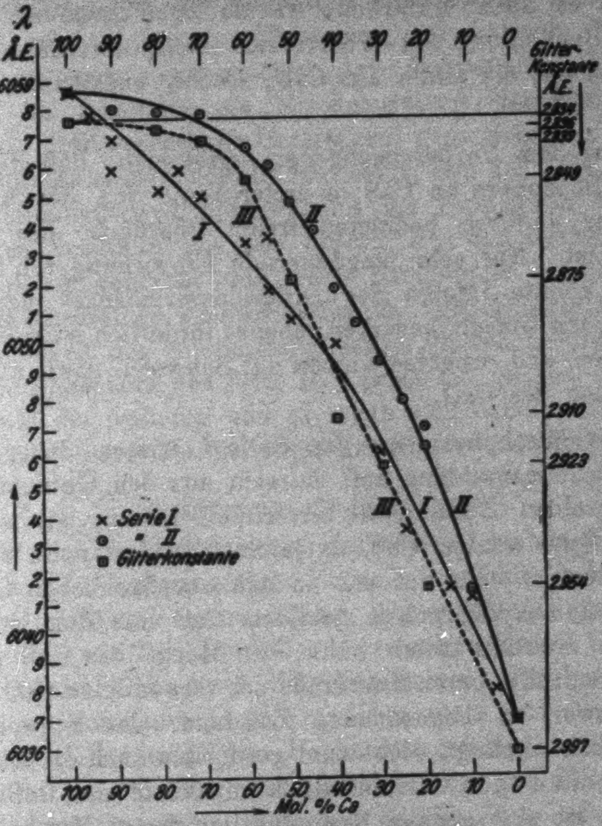


Fig. 1

ständlich, daß der Phosphor nunmehr gegen weitere chemische Einflüsse bedeutend widerstandsfähiger ist als das reine Sulfid. Sicherlich wird im geschmolzenen Zusatz etwas CaS und CaO gelöst werden, deshalb zeigen die so dargestellten CaSSm-Phosphore mit UV.-Licht erregt, neben dem Phosphoreszenzspektrum des CaSSm auch die Linien des CaOSm-Phosphors[1]) und ist es auch erklärlich, warum eine Trennung des CaO durch Behandlung mit Wasser sich nicht durchführen läßt[2]), da ja zuerst die Hülle aus CaS, $CaSO_4$ und Zusatz entfernt werden müßte.

Aus dem Vorhergegangenen ergibt sich, daß der Gehalt dieser Phosphore an CaS in erster Linie von der Korngröße und der dadurch bedingten freien Oberfläche des CaO abhängig ist. Nur sehr langdauernde Einwirkung von Schwefeldampf könnte infolge des Diffusionsvermögens quantitativen chemischen Umsatz bewirken; ebenso förderlich ist mehrmaliges Zerreiben und erneutes Glühen mit Schwefel, sowie allerfeinste Zerteilung des CaO.

Die Mischphosphore der Serie I wiesen daher niemals jene Zusammensetzung auf, die sich aus den Gewichtsmengen der einzelnen Bestandteile errechnen lassen, sie enthielten immer etwas weniger CaS, da ja im Phosphor noch freies CaO vorhanden ist. Da nur das an den oberflächlichen Schichten der Calciumoxydkörnchen gebildete CaS mit dem Strontiumsulfid in Kontakt treten kann, die Menge des CaS aber von der unkontrollierbaren Korngröße des verwendeten CaO und von der schwer zu bemessenden Zeitdauer der Schwefeldampfeinwirkung abhängt, nicht zum geringsten auch die Löslichkeit des Strontium- und Calciumsulfids im Zusatz eine Rolle spielen mag, so ist eine genaue Reproduktion dieser Mischphosphore nicht möglich und erklärt dies den ungleichförmigen Gang der Verschiebung des Spektrums mit der Phosphorzusammensetzung. Wie es sich aus dem weiteren ergibt, wurden diese Schwierigkeiten behoben durch das folgende Darstellungsverfahren.

---

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 22, 561. 1924.

2) R. Stadler, Ann. d. Phys. 80. S. 774. 1926.

5. Darstellung der Mischphosphore auf nassem Wege

Die bestimmte Gewichtsmenge CaO wurde gelöscht, mit Wasser zu einer dünnflüssigen Kalkmilch angerührt, diese dann mit der entsprechenden wäßrigen Lösung Strontiumhydroxyd versetzt und unter beständigem Umrühren zur Trockne verdampft. Nun wurde die Masse mit Schwefel, Zusatz und Samariumlösung in der Reibschale verrieben und genau so behandelt, wie es bei der Herstellung der früheren Phosphore geschehen war. Die solcher Art dargestellten Phosphore werden im folgenden als Mischphosphore der Serie II bezeichnet. Der wesentliche Unterschied gegenüber der früheren Darstellungsmethode besteht also darin, daß der Kalk nunmehr zu Calciumhydroxyd umgewandelt als Suspension im hochdispersen Zustande mit der Lösung des Strontiumhydroxyds in Mischung gebracht und beim Eindampfen durch Rühren für eine ausgiebige Feinzerteilung und gleichmäßig homogene Beschaffenheit der entstehenden festen Phasen gesorgt wird.

Die Phosphore der Serie II wurden auf gleiche Art untersucht wie die früheren und es ergab sich dabei, daß sie bei Anwendung dieser Darstellungsweise gut reproduzierbar waren.

6. Spektrale Beobachtungen

Bei den Phosphorspektren der Serie II stehen die Wellenlängen mit der molprozentigen Zusammensetzung im kontinuierlich-regelmäßigen Zusammenhang, wie es für die rote scharfe Hauptlinie[1]) aus Tab. 2 und der Verschiebungskurve II in Fig. 1 ersichtlich ist. Hier sind die Abweichungen der beobachteten Werte von der Kurve II in Fig. 1 nur klein und bewegen sich im Bereiche der möglichen Beobachtungsfehler. Diese Kurve zeigt uns die Wirkung der Grundmetalle auf die Emission. Ersetzt man in einem einfachen CaSSm-Phosphor nach und nach Ca-Atome durch Sr-Atome, so ist anfänglich deren Einfluß auf den Emissionsvorgang gering (flacher Verlauf der Kurve), bis von etwa 42 Proz. Sr an eine rasche Verschiebung (steiler Abfall der Kurve) nach kürzeren Wellenlängen einsetzt.

---

1) Die anderen Linien, soweit ich sie messen konnte, zeigen nur kleine Abweichung vom Gang der roten scharfen Hauptlinie, wenn die Ordinatenteilung und die jeweilige Totalverschiebung der Wellenlängen auf der Abzissenachse gleich lang aufgetragen wurden.

Tabelle 2

Nr.	Zusammensetzung der Mischphosphore der Serie II	Ca Mol-%	Lage der scharf. roten Hauptlinie (Mittelwert) ÅE.	Anzahl der Beobachtungen	Größte Abweichung vom Mittelwert: ÅE.
159	Ca S $\mathrm{Sm}_{0,06}$ + $\mathrm{LiF}_{(30)}$	100	6058,6	56	+ 2,2 − 1,7
382	$\left[\begin{smallmatrix}\mathrm{CaSr}\\ \mathrm{Mol}\ 9:1\end{smallmatrix}\right]$ S $\mathrm{Sm}_{0,06}$ + $\mathrm{LiF}_{(30)}$	90	6058,0	30	+ 1,0 − 1,4
377	” 4:1 ” ” ”	80	6057,9	19	+ 1,0 − 1,0
376	” 7:3 ” ” ”	70	6057,8	16	+ 1,0 − 1,5
372	” 3:2 ” ” ”	60	6056,6	18	+ 1,9 − 1,4
375	” 11:9 ” ” ”	55	6056,0	16	+ 1,9 − 2,9
373	” 1:1 ” ” ”	50	6054,8	17	+ 2,9 − 3,4
370	” 9:11 ” ” ”	45	6053,8	28	+ 3,4 − 2,9
374	” 2:3 ” ” ”	40	6051,8	43	+ 1,4 − 2,4
381	” 7:13 ” ” ”	35	6050,6	19	+ 1,9 − 2,4
371	” 3:7 ” ” ”	30	6049,3	14	+ 2,9 − 1,9
389	” 1:3 ” ” ”	25	6047,9	22	+ 2,9 − 4,8
391	” 1:4 ” ” ”	20	6047,0	12	+ 4,8 − 2,9
378	” 1:4 ” ” ”	20	6046,3	21	+ 4,4 − 2,9
383	” 1:9 ” ” ”	10	6041,4	7	+ 2,9 − 1,2
245	Sr S $\mathrm{Sm}_{0,08}$ + $\mathrm{LiF}_{(30)}$	0	6036,8	50	+ 1,7 − 1,7

Mit der Verschiebung ändert sich auch die Linienbreite, besonders stark von etwa 42 Proz. Sr an, um in der Nähe von 100 Proz. Sr wieder ihr normales Aussehen zu bekommen. Gleichzeitig tritt im Gebiete der starken Verbreiterung auch ein Diffuswerden der Linien ein; bei einigen Phosphoren scheint auch eine Andeutung eines schwachen Nebenmaximums damit verbunden zu sein, doch war dies wegen der Lichtschwäche nicht messend zu erfassen.

Die Ursache der plötzlichen Linienverbreiterung liegt wohl darin, daß bei der regellosen Verteilung der Moleküle nicht alle Emissionszentren die beiden Komponenten Ca und Sr im genau gleichen Verhältnis enthalten können, sondern es wird das Zusammenkommen der entsprechenden Molekelanzahl den Wahrscheinlichkeitsgesetzen unterworfen sein. Alle Linien der Samariummischphosphore sind deshalb an und für sich immer etwas breiter als die der einfachen Phosphore, besonders auffallend ist die Verbreiterung bei über 42 Molproz. Strontium deshalb, weil in diesem Gebiete schon geringe Unterschiede im Verhältnis der beiden Komponenten relativ große Verschiebungen des Spektrums verursachen, was eben in dem steilen Verlauf dieses Teiles der Kurve zum Ausdruck kommt. Zwischen 0 und 42 Molproz. Strontium, also im flachen Teil der Verschiebungskurve, werden auch beträchtliche Konzentrationsänderungen nur wenig bemerkbar, weshalb in diesem Gebiete die Linienbreite fast unverändert erhalten bleibt.

Die breite der roten scharfen Hauptlinie im reinen Ca- oder SrSSm-Phosphor beträgt bei kleinster Spaltöffnung (0,2 mm) etwa 9—10 ÅE., erreicht aber bei Mischphosphoren mit Sr-Überschuß mehr als das Doppelte. Gemessen wurde durch Einstellung der Nadel auf die Mitte jener oft nicht scharf definierten Stellen, bei welchen der Intensitätsabfall vom breiten Linienmaximum zum diffusen Untergrund am stärksten zu sein schien.

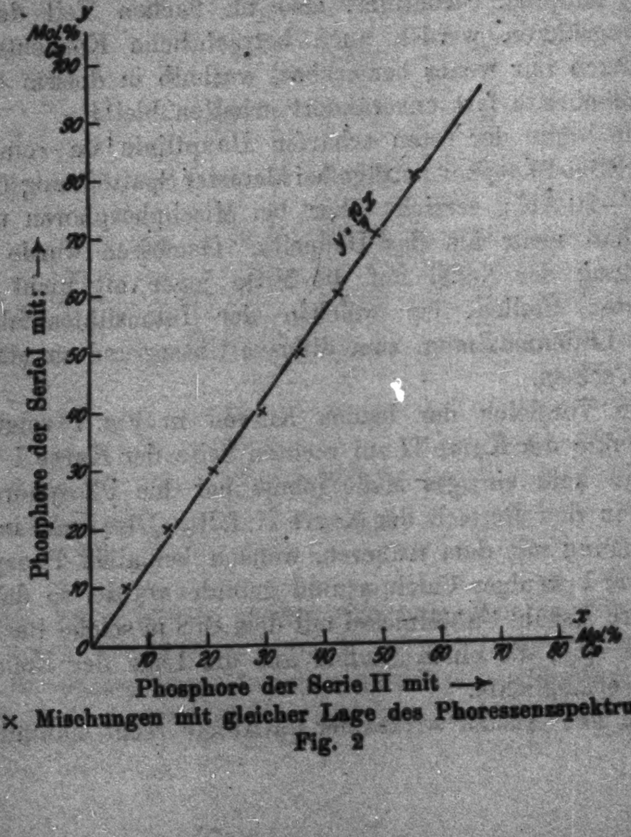
Ein Vergleich der beiden Kurven in Fig. 1 zeigt, daß alle Punkte der Kurve II zur rechten Seite der Kurve I liegen, und daß kein einziges Meßergebnis bei den Phosphoren der Serie I in den Bereich der Kurve II fällt. Dies steht in Übereinstimmung mit dem früheren, wonach bei allen Phosphoren der Serie I weniger Calciumsulfid gebildet wurde, so daß eine geringere Anzahl CaS-Molekel mit dem SrS in solche Beziehung getreten sind, die einen Einfluß auf die Lage der Emissionsbanden ermöglichte.

Um den Ausfall wirksamer Ca-Atome recht sinnfällig vor

Augen zu führen, wurde die Wirksamkeit des Calciums in den Mischphosphoren der Serie I mit dem der Serie II verglichen, woraus zu entnehmen ist, wieviel Ca in den Phosphoren der Serie I genau so wirksam sind als in den Phosphoren der Serie II. Dies ist aus der Tab. 3 zu ersehen und in Fig. 2

Tabelle 3

Lage der scharfen roten Hauptlinie AE.	Erscheint im Mischphosphor der	
	Serie I	Serie II
	bei Mol-% Ca	
6057,5	90	70
6046,0	80	56
6055,5	70	49,2
6052,9	60	42.8
6051,1	50	36,0
6049,2	40	29,5
6046,6	30	21,2
6043,4	20	13,4
6040,0	10	6,5



× Mischungen mit gleicher Lage des Phoreszenzspektrums
Fig. 2

graphisch dargestellt. Es wird dabei die begründete Voraussetzung gemacht[1]), daß in den Mischphosphoren der Serie II alle Ca- und Sr-Atome ihrem berechneten Mengenverhältnisse nach auf die Phosphoremission einflußübend wirken. Die notwendigen Mischungsverhältnisse liegen alle auf einer Geraden, für welche die Gleichung $y = \frac{10}{7} x$ sehr gut stimmt. Dies besagt, daß in den Phosphoren der Serie I drei Zehntel der Ca-Atome unwirksam sind. Die einzelnen Abweichungen können als Folge einer gewissen Willkürlichkeit bei Festlegung der Kurve I in Fig. 1 gedeutet werden.

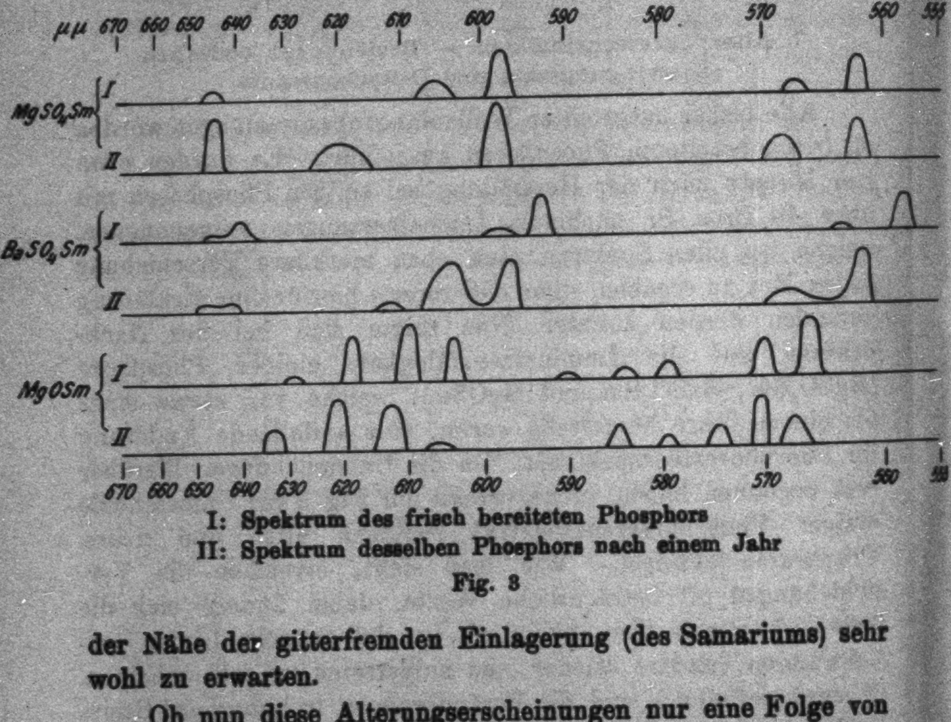
7. Alterungserscheinungen. — Beziehungen zwischen Schwingungszahl und Gitterkonstante

Alle bisher mitgeteilten Wellenlängenbestimmungen wurden an frisch bereiteten Phosphoren ausgeführt. Es wurden etwa vier Monate nach der Herstellung bei einigen Phosphoren mit über 40 Proz. Sr nochmals Linienmessungen vorgenommen, welche bei allen Spektren eine eben merkbare Verschiebung gegen Rot zu ergaben, ohne daß vorerst hierfür eine Erklärung gefunden werden konnte. Nun zeigte sich bei der Nachprüfung auf die Lumineszenzfähigkeit einiger Phosphore ($MgSO_4Sm$, $BaSO_4Sm$ und $MgOSm$), welche vor etwas mehr als einem Jahre hergestellt waren, eine auffallende Änderung im Phosphoreszenzspektrum. Da die Untersuchungen hierüber erst begonnen haben, möge vorerst nur Fig. 3 die Unterschiede einiger Phosphoreszenzspektren zwischen alten und neuen Präparaten anzeigen. Wie man sieht, erreichen die Verschiebungen oft beträchtliche Werte, dabei ändern sich die Intensitäten zum Teil sehr stark, so daß manche Linien verschwunden, andere wieder neu aufgetreten zu sein scheinen. Ebenso auffallend sind die Veränderungen in bezug auf Breite und Schärfe der Linien.

Da z. B. der $BaSO_4Sm$-Phosphor sicherlich rein kristalline Struktur besitzt (er wurde durch Fällung auf nassem Wege gewonnen) und die Kristallstruktur der Mischphosphore im hiesigen Institut[1]) auf röntgenographischem Wege einwandfrei festgestellt wurde, war es naheliegend, auch die spektrale Verschiebung bei den Mischphosphoren auf eine Alterungserscheinung zurückzuführen, möglicherweise verursacht durch Spannungsausgleiche innerhalb des instabilen Kristallgitters im Wirkungsbereich des Samariumatoms, welche so lange anhält, bis durch eine möglichst regelmäßige Atomverteilung in der Grundsubstanz (eventuell mit Zusatz) das innerkristalline Gleichgewicht erreicht wird. Da die Phosphore bei der Darstellung immer rasch gekühlt werden, sind solche Gitterstörungen in der Nähe der gitterfremden Einlagerung (des Samariums) sehr wohl zu erwarten.

---

[1] Die Mischphosphore der Serie II zeigen im UV.-Licht keine CaOSm-Banden, sind daher CaO frei. (R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. 1924.)



I: Spektrum des frisch bereiteten Phosphors
II: Spektrum desselben Phosphors nach einem Jahr

Fig. 3

Ob nun diese Alterungserscheinungen nur eine Folge von Gitterstörungen der allernächsten Umgebung des Samariumatoms sind oder ob dieselben von einer Änderung der Gitterkonstante im ganzen Mischkristall bedingt werden, wäre durch Vergleiche röntgenographischer Aufnahmen an frischen und alten Präparaten festzustellen, da im ersteren Falle Unterschiede im Diagramm wegen der relativ geringfügigen Menge der gestörten Zonen kaum bemerkbar sein dürften.

---

[1] E. Rumpf, Ann. d. Phys. 84. S. 313. 1927.

In Fig. 1 ist als Kurve III der Gang der Gitterkonstante der Mischkristalle in den CaSrSSm-Phosphoren eingezeichnet, die ein auffallendes Parallelgehen mit den Schwingungszahlen aufweist und den bestimmenden Einfluß der Gitterkonstante des Grundmaterials auf die Lage der Emissionsspektren darlegt. Es scheint daher jede Änderung der Gitterkonstante eine entsprechende Verschiebung der Emissionslinien zu bedingen, weshalb wir auch dort, wo eine Verschiebung der Spektren beobachtet wird, auf entsprechende damit gleichzeitig einhergehende Änderungen der Gitterkonstante zu schließen berechtigt sein dürften.

8. Bleisulfat-Sm-Phosphore

Der vermutete Einfluß, den die Gitterkonstante auf die Lage des Phosphoreszenzspektrums ausübt, hat mich dazu geführt, Bleisulfat als Grundmaterial für Phosphore zu verwenden, weil dieses mit Strontiumsulfat, dessen Eignung hierfür bereits bekannt war[1]), isomorph ist und die Ionenradien von $\overset{++}{\mathrm{Pb}}$ (1,32 Å) und $\overset{++}{\mathrm{Sr}}$ (1,27 Å) sich voneinander nur um 0,05 ÅE unterscheiden. (Demgemäß differiert auch das Achsenverhältnis beider Kristalle sehr wenig: 0,779 : 1 : 1,280 beim $SrSO_4$ und 0,785 : 1 : 1,289 beim $PbSO_4$.)

Die relativ gute Phosphoreszenzfähigkeit der auf naßkaltem Wege durch Fällung einer mit Samarium verunreinigten Strontiumsalzlösung mit Schwefelsäure hergestellten Phosphore wurde von mir früher übersehen, weil deren Dauererregungsverteilung ganz im Gebiete sehr kurzer Wellenlängen liegt. Ein nach dieser Methode aus Bleiacetat-(Bleizucker-)lösung erzeugter $PbSO_4$Sm-Phosphor stellt ein kristallines Pulver dar, welches im Blaulicht gute Fluoreszenz, aber erst bei Erregung mit dem Lichte einer Quarz–Quecksilberdampflampe Phosphoreszenz zeigt. Wird nun dieses solcherart gewonnene Pulver mit etwas LiF (etwa 0,01 g auf 1 g $PbSO_4$) und Spuren eines Samariumsalzes geglüht, so entstehen zartrötliche krümelige Körper, die erregt, prächtig orangerot mit Int. 7 nachleuchten, nach etwa 40 Minuten auf Int. 2 gesunken sind und nach mehreren Wochen noch beim Erhitzen hell aufleuchten, wobei das zerlegte Phosphoreszenzlicht ein Spektrum gibt, welches sich von dem eines $SrSO_4Sm$-Phosphors bisher nicht unterscheiden ließ, wie es eben bei der großen Ähnlichkeit der Gitterkonstanten erwartet wurde. Glas-UV.-Licht erregt zur Fluoreszenz, erst direktes Licht der Quecksilberlampe bewirkt Phosphoreszenz. Durch Druck scheinen diese $PbSO_4Sm$-Phosphore schwer zerstörbar zu sein, da heftiges Verreiben in einer Achatschale die Intensität des Phosphoreszenzlichtes nur wenig schwächte.

---

[1]) M. Travniček, a. a. O.

Dieses Ergebnis spricht sehr dafür, daß Kristalle mit nahezu gleichen Gitterkonstanten auch fast gleich beschaffene amikroskopische Hohlräume enthalten, in denen eventuell eingelagerte gitterfremde Partikel derselben Art bei vorhandener Phosphoreszenzfähigkeit auch gleichen Emissionsmöglichkeiten unterworfen zu sein scheinen. Für das Vorhandensein solcher ultramikroskopischer Hohlräume in kristallinen und amorphen Phosphoren sprechen eine große Anzahl von Beobachtungen bei Herstellung der verschiedensten Phosphorpräparate, ferner auch die Erscheinungen bei der Druckzerstörung.[1] Für die Realkristalle im besonderen wird von A. **Smekal** auf Grund seiner Untersuchungen das Bestehen von kleinsten Hohlräumen (Poren, Lockerstellen) in Kristallen überzeugend vertreten.[2]

9. Ergebnisse

1. Es wurde festgestellt, daß die Verschiebung der roten Hauptbande des Phosphoreszenzspektrums mit der Zusammensetzung der CaSrSSm-Phosphore kontinuierlich und nicht sprungweise sich ändert, wie es zu erwarten wäre, wenn das Phosphorzentrum eine bestimmte chemische Verbindung bilden würde. *Man kann daher schließen, daß neben der Bindung des Samariumatoms mit dem Gattungsatom bzw. Gattungsradikal auch noch andre Einflüsse von seiten der Grundsubstanz auf das Samariumatom vorhanden sein müssen, die sich als eine Volumwirkung, also als der summarische Einfluß aller umgebenden Atome der Grundsubstanz auf die Emission des Samariums bzw. dessen Verbindung*

---

[1] H. **Kuppenheim**, Ann. d. Phys. 70. S. 113. 1923.

[2] A. **Smekal**, Ztschr. f. techn. Phys. 7. Jahrg. Nr. 11. 1926. Dortselbst sind auch weitere Literaturangaben zu finden.

äußert und dadurch die kontinuierliche Verschiebung des Spektrums bewirkt.

2. Aus dem Parallelgehen des Ganges der Gitterkonstante des Grundmaterials mit der Schwingungszahl der Emissionslinien läßt sich schließen, *daß die kristalline Beschaffenheit der Grundsubstanz von maßgebendem Einfluß auf die Emission der Phosphorzentren ist* und zwar in dem Sinne, daß eine Vergrößerung der Gitterkonstante auch eine Vergrößerung der Schwingungszahl der Emissionslinien bedingt.

3. *Die frisch bereiteten Mischphosphore sind instabile Gebilde, welche spontan auftretende Alterungserscheinungen zeigen.*

4. *Wir können nunmehr aus der Lage der Emissionslinien auf Grund der Verschiebungskurve unmittelbar auf die Mischungsverhältnisse der beiden Komponenten der Grundsubstanz in den Zentren der CaSrSSm-Mischphosphore schließen*, eine Aussage, die wir auf Grund chemischer Untersuchungen nie zu machen imstande wären, weil sich u. a. die Trennung der beiden Erdalkalisulfide quantitativ nicht durchführen läßt.

5. Es ist nun möglich gemacht, durch die Beobachtung der Lage der Emissionsspektren an Samariummischphosphoren *den Verlauf der chemischen Bindung des Schwefels zwischen Ca und Sr zu verfolgen*, wenn bei Herstellung dieser Phosphore eine geringere Quantität Schwefel benutzt wird, als zur vollen chemischen Umsetzung der Alkalioxyde notwendig ist.

Hrn. Professor H. Benndorf spreche ich für seine mannigfachen wertvollen Ratschläge und vielfachen Unterstützungen meinen besten Dank aus. Gleichfalls danke ich auch Hrn. Professor Dr. E. Rumpf, der mir bei Aufstellung der Apparatur oftmals geholfen hat.

(Eingegangen 26. Oktober 1927)

8. *Bemerkung zur vorstehenden Arbeit des Hrn. M. Travniček;*

von Erich Rumpf

Ich habe einen nach der „Serie I" dargestellten CaS—SrS—Samarium-Mischphosphor mit möglichst großer Abweichung der ausgesandten Wellenlänge vom normalen Kurvenverlauf nach der Debye-Scherrer-Methode untersucht.[1]) Es war ein Präparat, das nach seiner Darstellung 75 Proz. Ca und 25 Proz. Sr enthalten und demnach eine Wellenlänge von 6057,8 AE. aussenden sollte; Hr. Travniček stellte aber eine Wellenlänge von 6055,2 AE. fest (Diff. 2,6 AE.). Das Debye-Scherrer-Diagramm ließ auf eine Konzentration von 44 Proz. Sr schließen, welcher eine Wellenlänge von 6056,0 AE. entspricht (Diff. 0,8 AE.). Außerdem zeigte das Diagramm kräftige Spuren von verhältnismäßig großen Kristallkörnern, denen die Gitterkonstante von CaO zukommt. Weil die restliche Differenz von 0,8 AE. sehr wohl auf Beobachtungsfehler zurückzuführen ist, so erscheinen die aus chemischen Gründen gefolgerten Überlegungen des Hrn. Travniček über die tatsächliche Zusammensetzung der nach Serie I dargestellten Mischphosphore durch die Röntgenaufnahme gestützt.

---

1) Vgl. meine in diesen Annalen (84. S. 313. 1927) jüngst erschienene Arbeit.

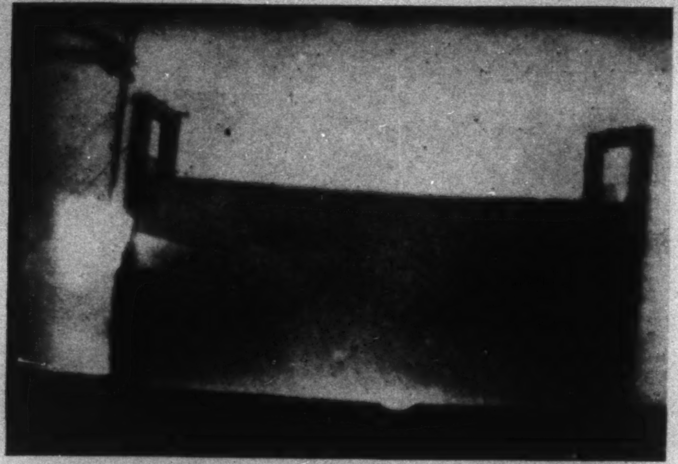


Bild 1

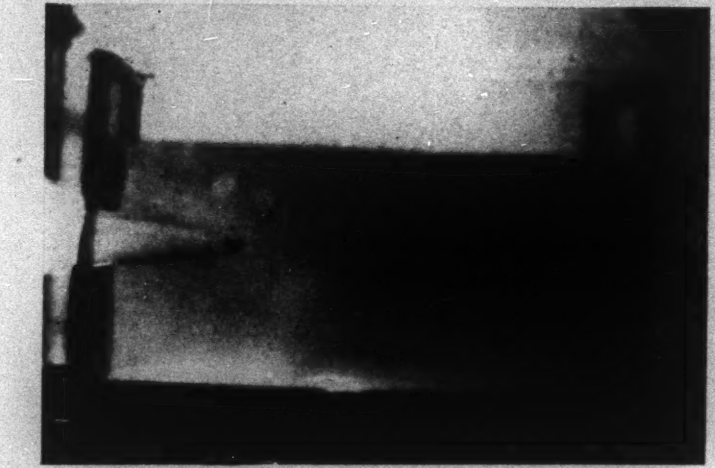


Bild 2

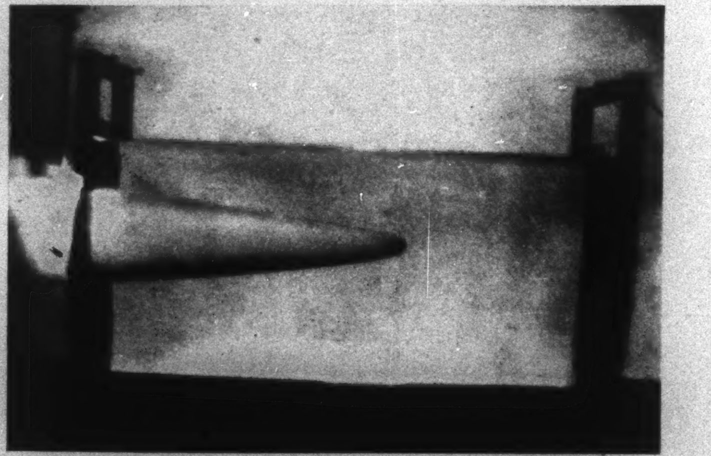


Bild 3

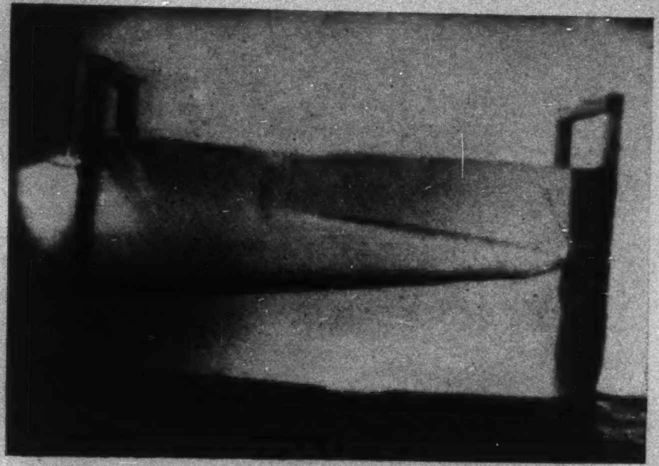


Bild 4

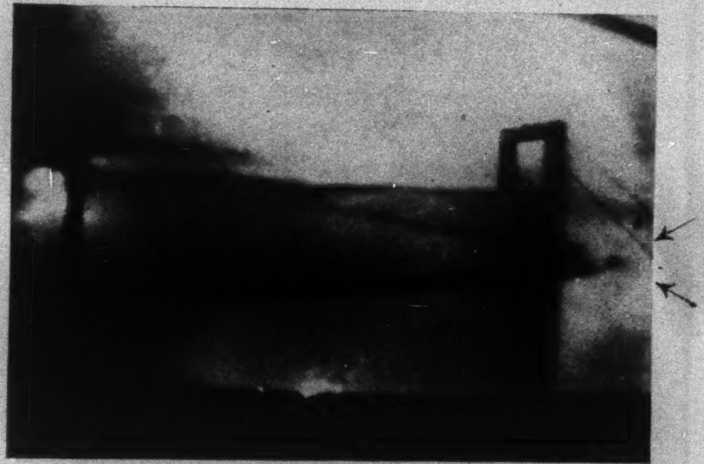


Bild 5

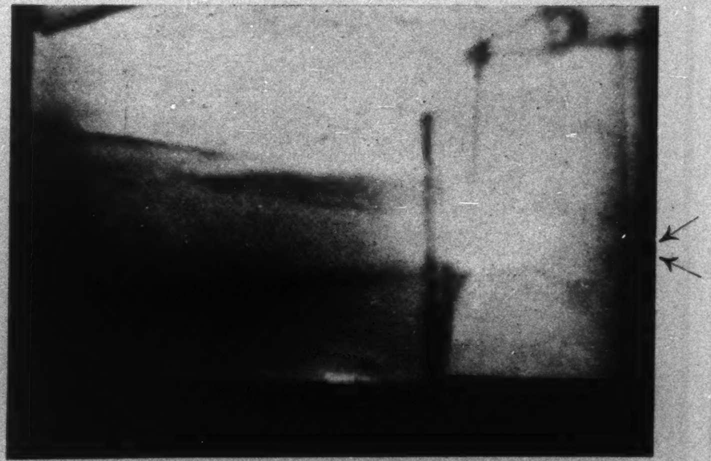


Bild 6

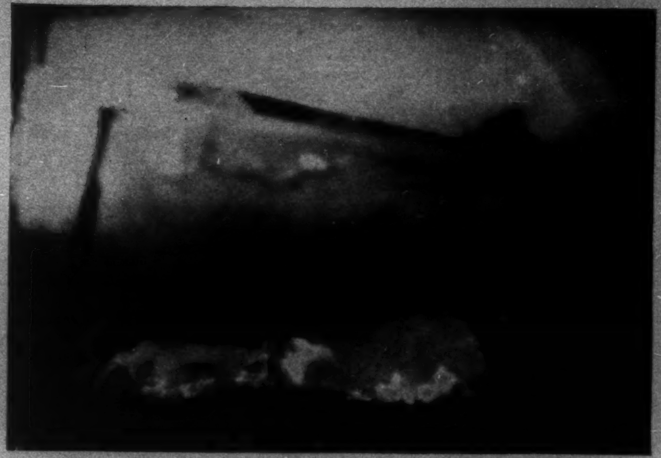


Bild 7

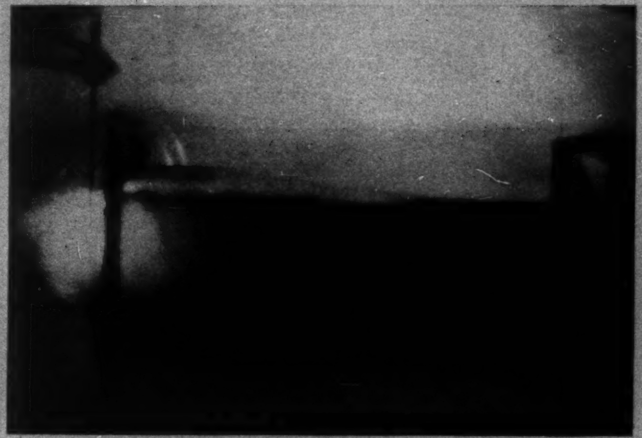


Bild 8

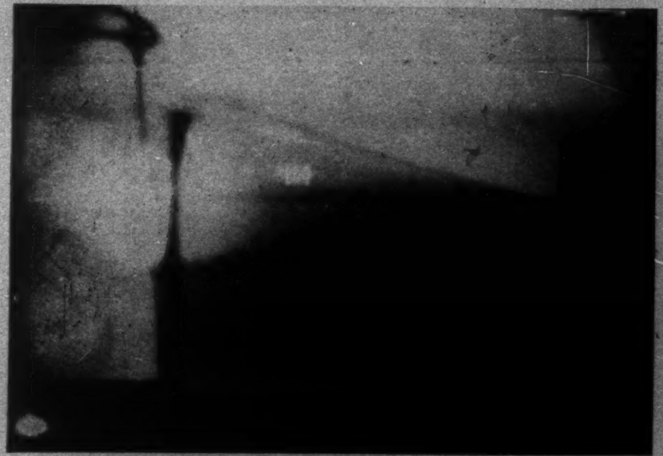


Bild 9

Anmerkung: **Die Pfeile in Bild 5 und 6 weisen auf den augenblicklichen Kugelort hin.**

C. Ramsauer

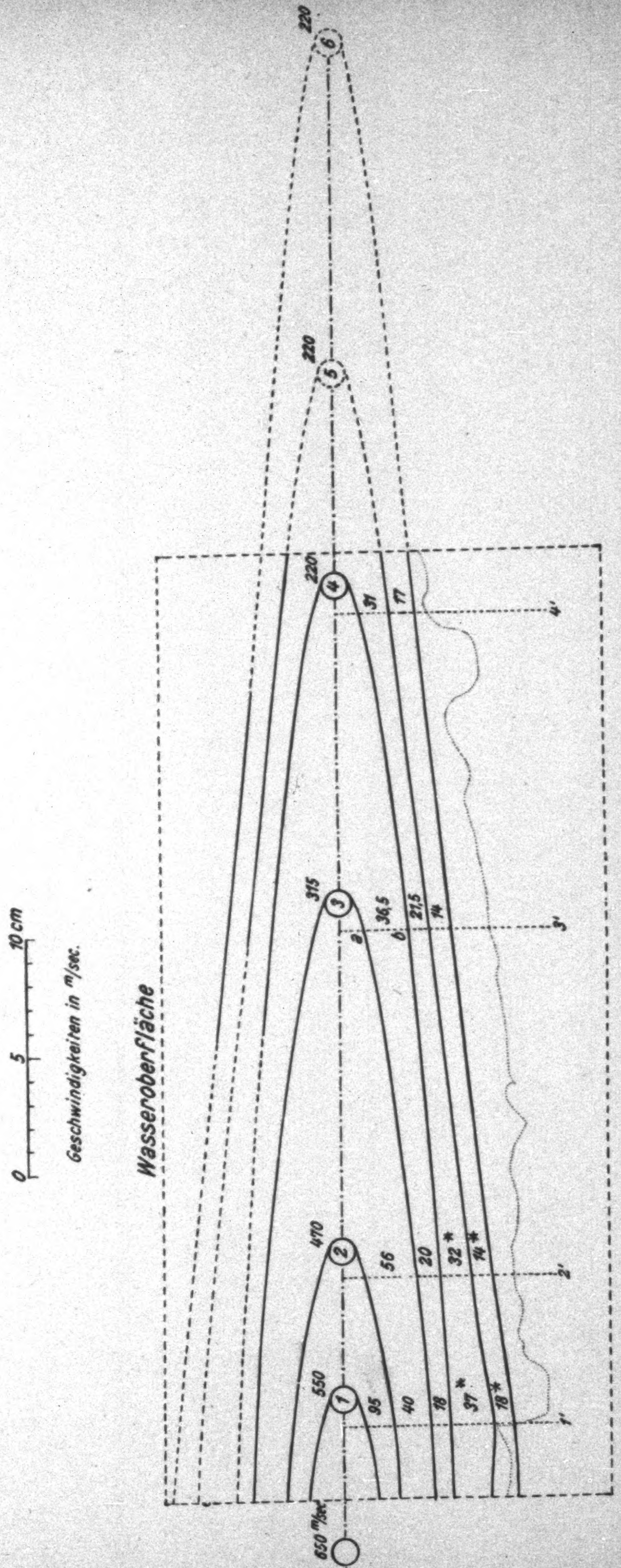

220
6
220
5
220
4
51
77
4'
315
3
36,5
a
b
21,5
14
3'
470
2
56
20
32*
14*
2'
550
1
95
40
18
37*
18*
1'
650 m/sec.
Wasseroberfläche
0
5
10 cm
Geschwindigkeiten in m/sec.

Fig. 4

C. Ramsauer

Fig. 2.

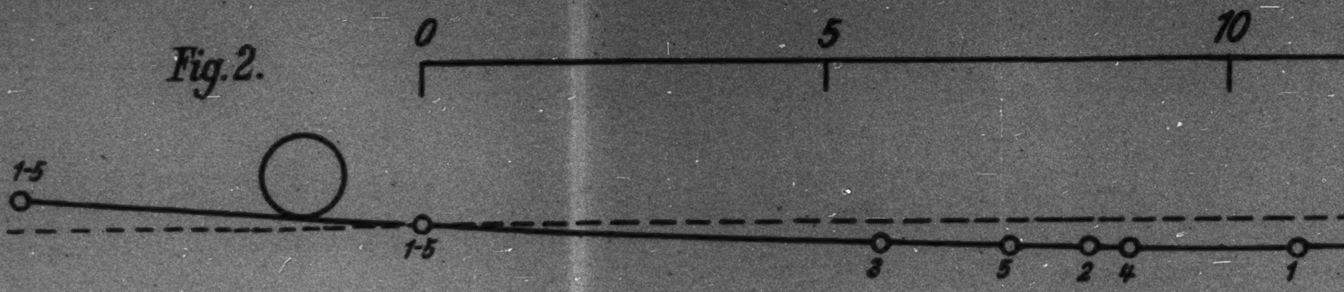

0
5
10
1-5
1-5
3
5
2
4
1

Fig. 6.

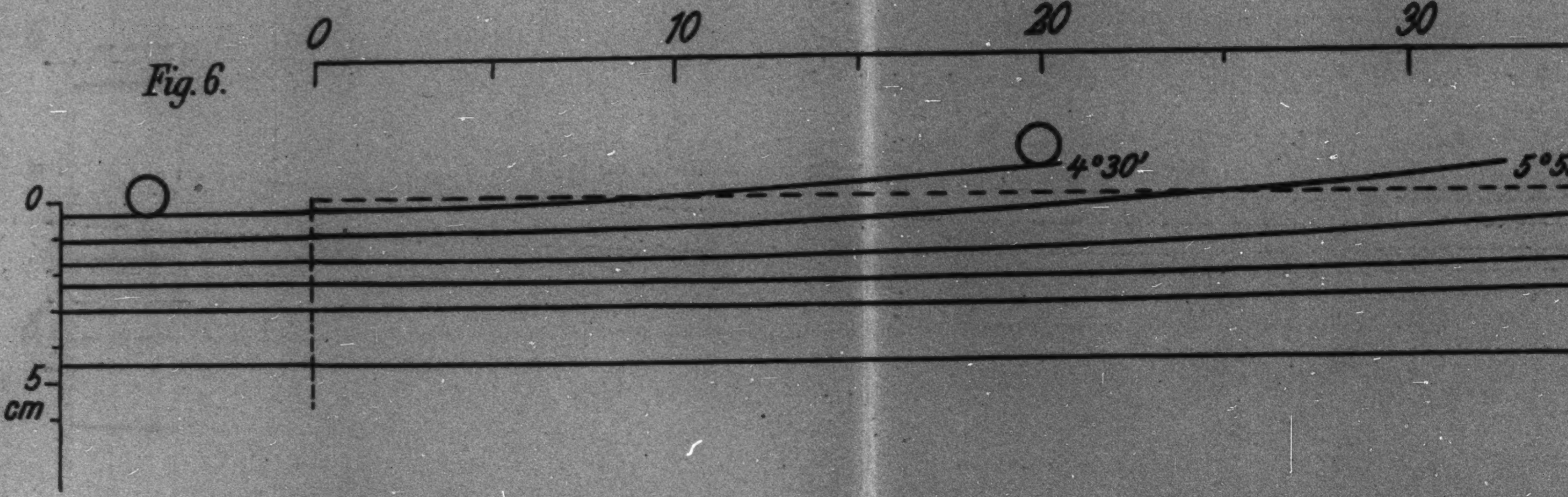
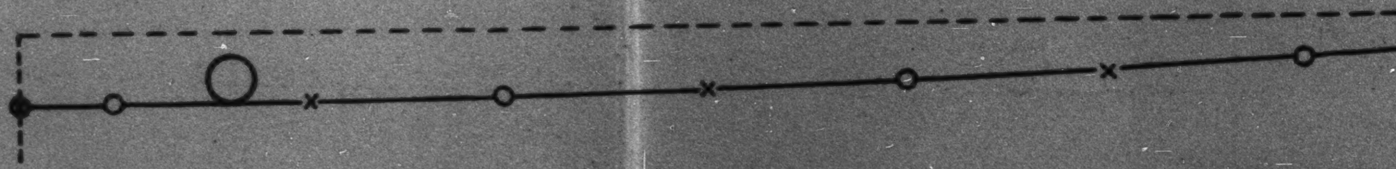

0
10
20
30
4°30'
5°5
0
5
cm

Fig. 11.



C. Ramsauer

Tafel XVIII

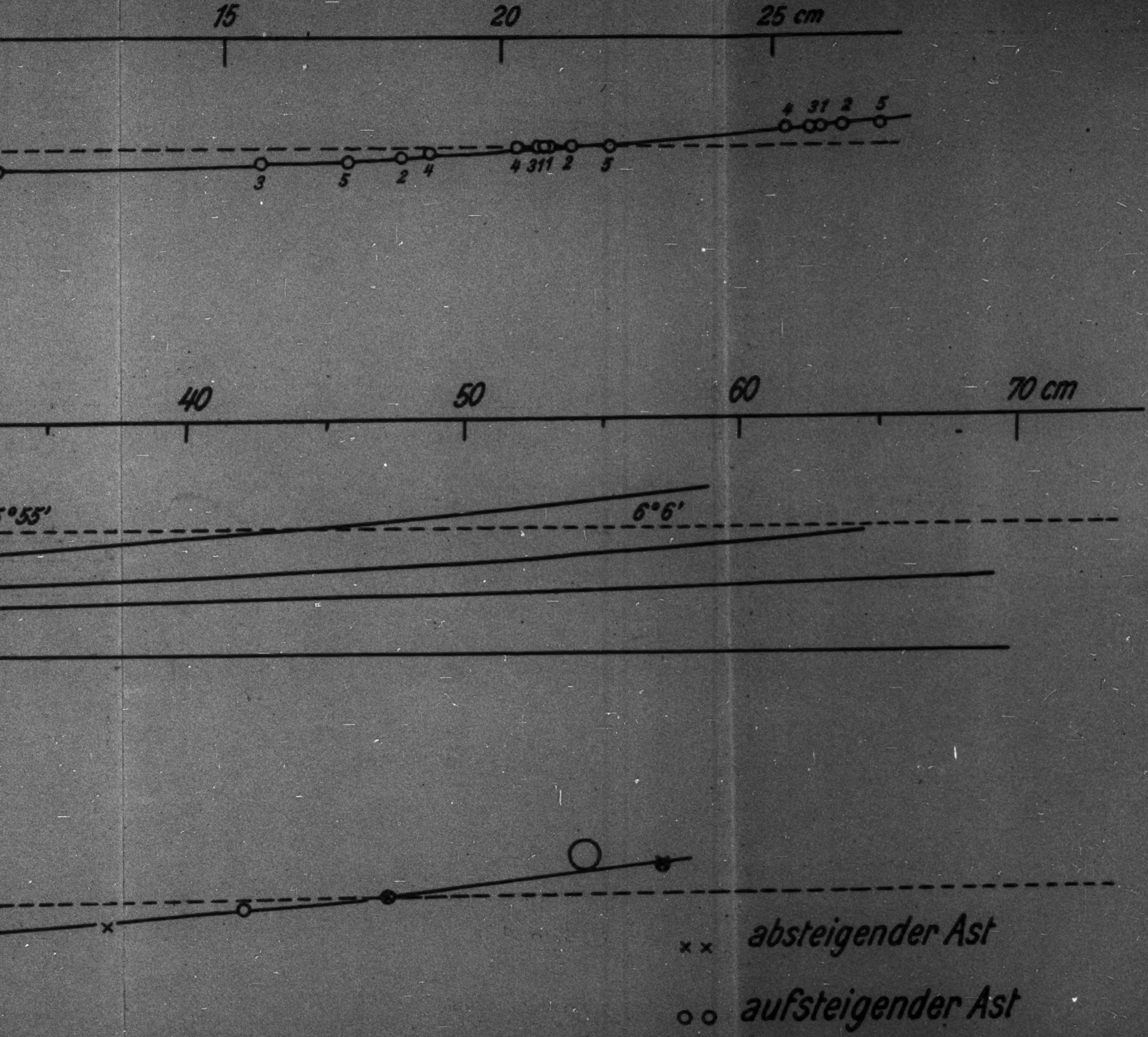

15
20
25 cm
4 31 2 5
3 5 2 4
4 311 2 5
40
50
60
70 cm
°55'
6°6'
× × absteigender Ast
○ ○ aufsteigender Ast

Fig. 3

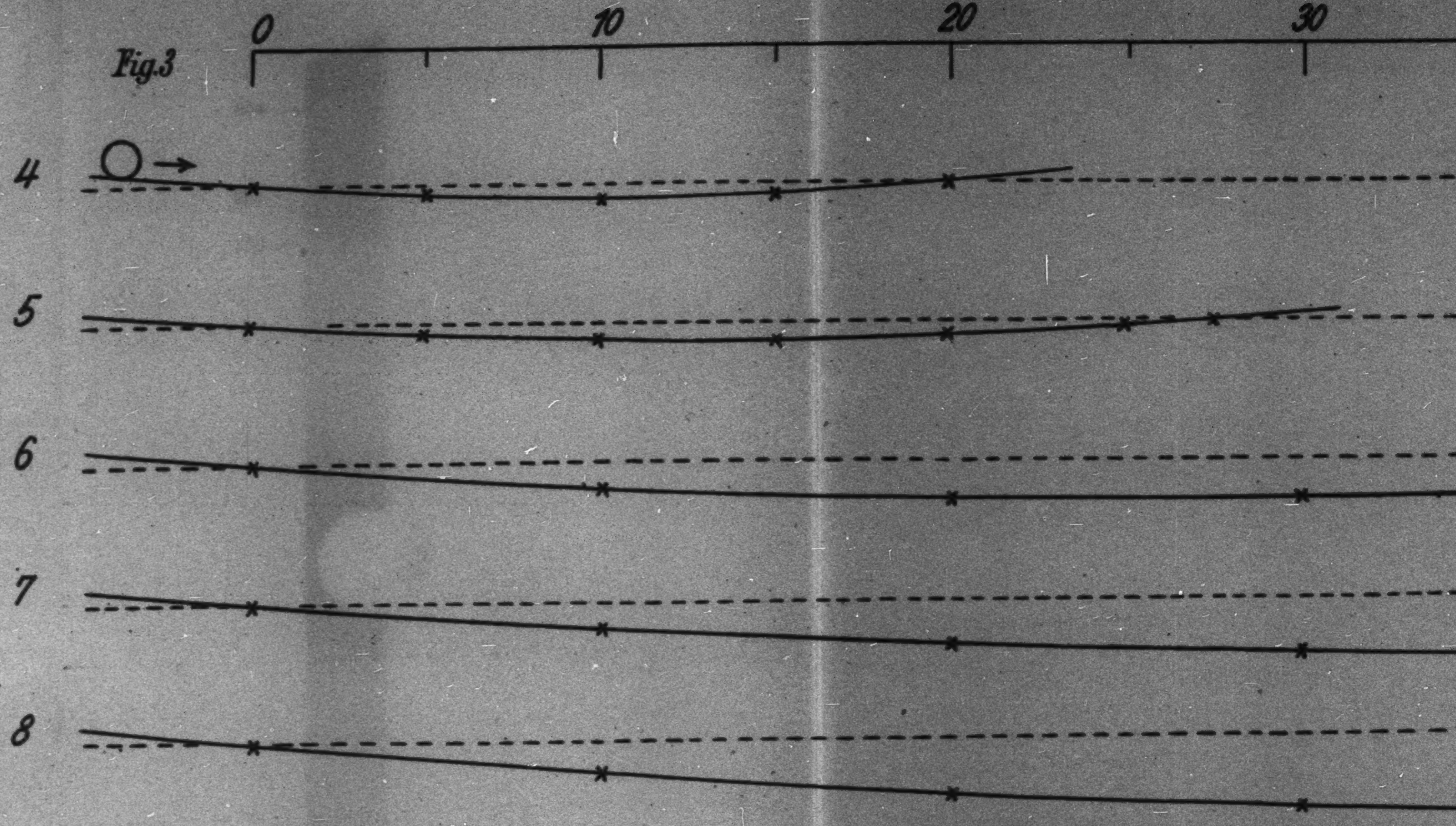
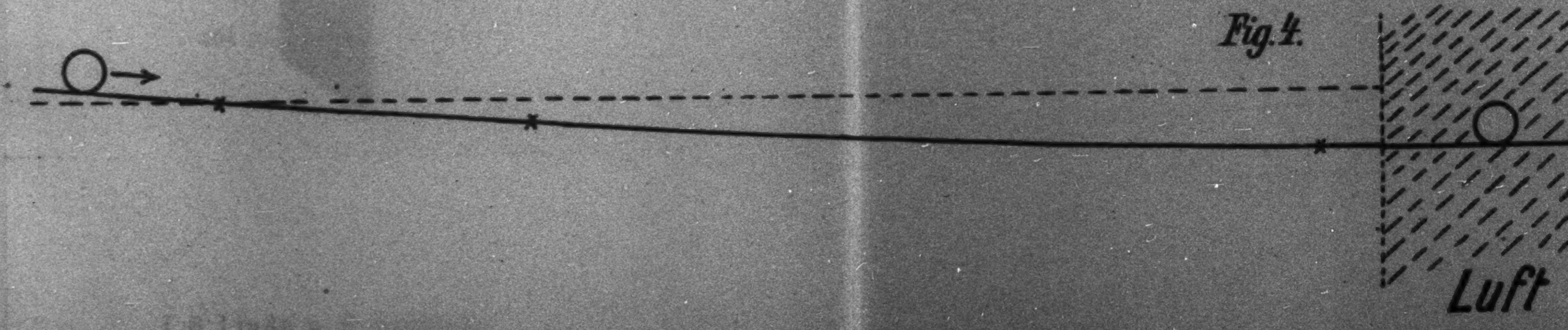
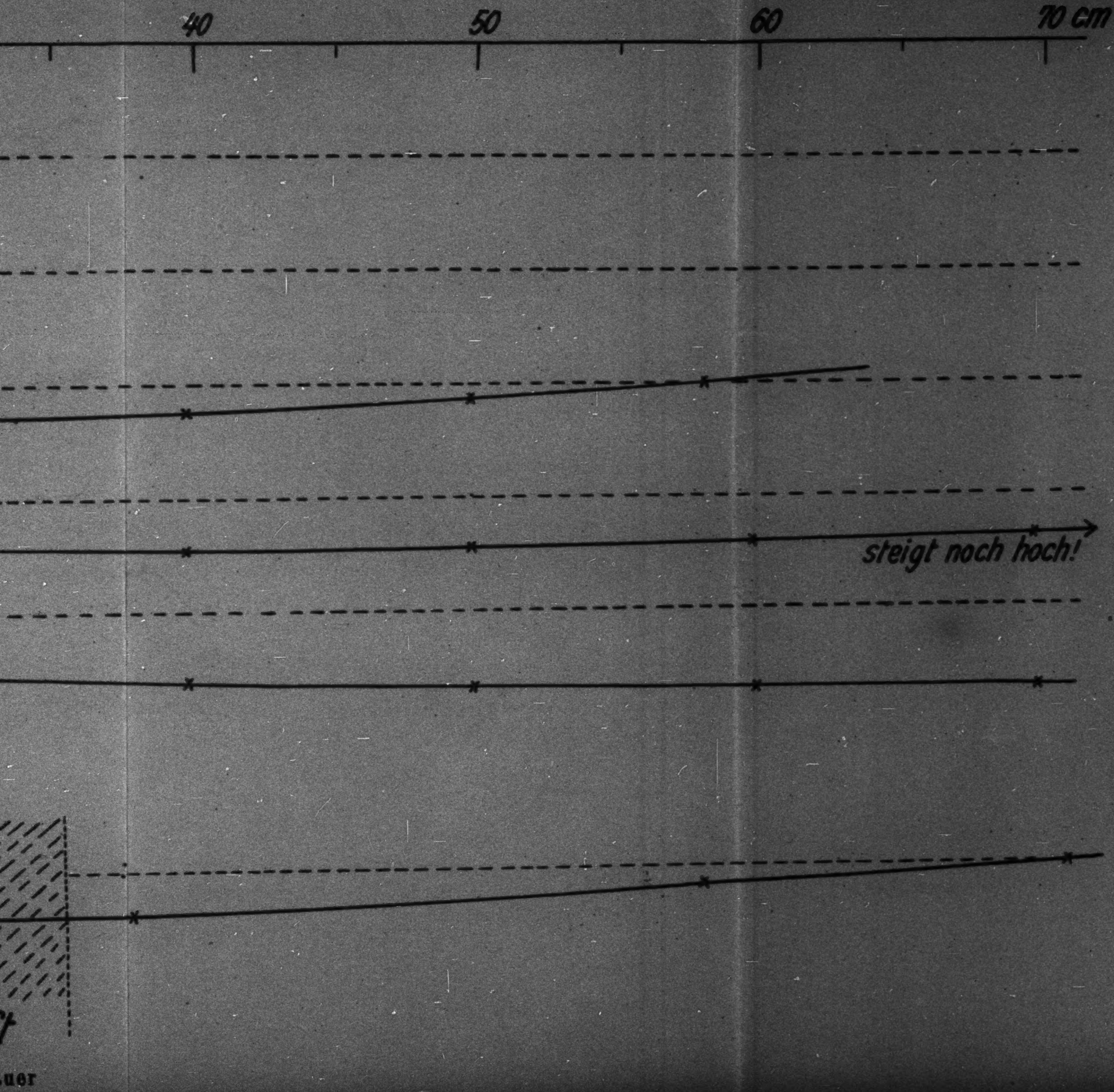

0
10
20
30
4
5
6
7
8

Fig. 4.



C. Ramsauer

Tafel XIX



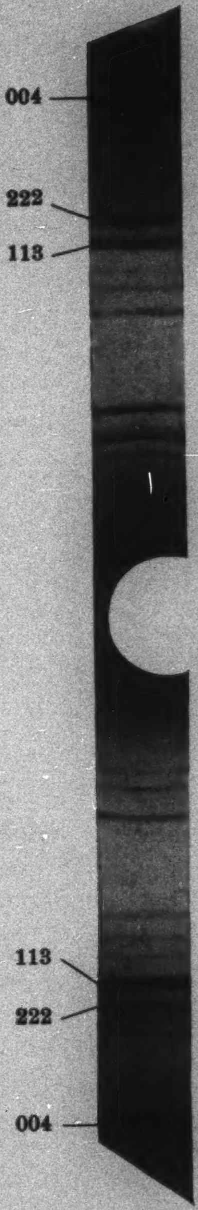

004
222
113
113
222
004

Fig. 5

J. O. Linde u. G. Borelius

1927 № 23

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 84

1. *Über die Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldstärken nach einer neuen Methode;*

von J. Malsch

Besonders in neuester Zeit spielt die Frage nach der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der elektrischen Feldstärke eine große Rolle. Einmal fordert die Dipoltheorie Debyes ein bestimmtes Verhalten der Dielektrizitätskonstanten bei hohen Feldern[1]) und zweitens schließt man aus den aus der Debyeschen Theorie abgeleiteten Folgerungen auf das Verhalten wäßriger Elektrolytlösungen. Da die elektrolytischen Ionen infolge ihrer räumlich stark konzentrierten Ladung in ihrer unmittelbaren Nähe sehr starke elektrische Felder hervorrufen, müßten diese Felder die sie umgebenden Moleküle des Lösungsmittels im Sinne der Dipoltheorie beeinflussen.[2])

Die Arbeiten, die zur Prüfung der Debyeschen Dipoltheorie bisher vorgenommen wurden, gründen sich auf Messungen mit ungedämpften Schwingungen (Schwebungsmethoden). Die erste Arbeit in dieser Richtung rührt von Ratnowsky[3]) her. Seine Versuche wurden später von Herweg[4]) und Herweg und Pötzsch[5]) weiter als Präzisionsmessungen ausgearbeitet. Alle drei Autoren mußten sich aber bei ihren Messungen auf nicht leitende Substanzen beschränken, und zwar wurde Äthyläther untersucht. Nun zeigt aber gerade der Äthyläther, wie später von Debye[6]) betont wurde, außer seinen Eigenschaften als Dipolflüssigkeit auch noch in verhältnismäßig starkem Maße[1]) die Polarisationseigenschaften, die nicht von den festen Dipolen herrühren. Dieses Zusammenwirken verschiedener Effekte konnte naturgemäß von **Herweg** nicht analysiert werden, so daß seine experimentell mit außerordentlicher Präzision durchgeführten Messungen, z. B. der Absolutwerte des Dipolmoments, noch Einwände der Theorie zulassen.

---

[1]) P. Debye, Handb. d. Radiologie 6. S. 780. Formel (188').

[2]) E. Hückel, Phys. Ztschr. 26. S. 105. 1925; H. Sack, Phys. Ztschr. 28. S. 206. 1927.

[3]) S. Ratnowsky, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. S. 497. 1913.

[4]) J. Herweg, Ztschr. f. Phys. 3. S. 36. 1920.

[5]) J. Herweg u. W. Pötzsch, Ztschr. f. Phys. 8. S. 1. 1922.

[6]) P. Debye, Handb. d. Radiologie 6. S. 780.

Es schien daher wünschenswert, vor allem solche Flüssigkeiten, die die Dipoleigenschaften in besonders hohem Maße zeigen, d. h. Flüssigkeiten mit abnorm hohen Dielektrizitätskonstanten, zu untersuchen. Gerade diese Flüssigkeiten, wie z. B. vor allem das Wasser, zeigen aber z. T. verhältnismäßig eine so große Leitfähigkeit, daß die Benutzung der Methode von **Herweg** ausgeschlossen war.

Es mußte also eine andere Methode entwickelt werden, die es gestattet, noch bei außerordentlich hohen Feldern Dielektrizitätskonstanten zu messen, selbst wenn die zu untersuchenden Flüssigkeiten noch verhältnismäßig gute Leitfähigkeit besitzen.

Der Weg, wie gut leitende Flüssigkeiten auch bei sehr hohen Feldern untersucht werden können, ist prinzipiell von **M. Wien** angegeben worden.[2]) Seine Methode wurde dann später zu einer Präzisionswiderstandsmeßmethode weiter entwickelt.[3]) Diese Methode bildet auch den Ausgangspunkt der im folgenden beschriebenen Kapazitätsmeßmethode.

I. Experimentelle Durchführung der Kapazitätsmeßmethode

1. Versuchsanordnung

Schematisch wird die Versuchsanordnung durch Fig. 1 dargestellt.

Der Kondensator C wird über die Selbstinduktion L und die beiden Widerstände R_1 und R_2 entladen. Parallel zu den Widerständen werden nun Kapazitäten C_{R_1} und C_{R_2} geschaltet, die noch weiter unten beschrieben werden. Über die beiden

---

[1]) Z. B. verglichen mit Wasser.

[2]) **M. Wien**, Phys. Ztschr. **23**. S. 399. 1922; Ann. d. Phys. **73**. S. 161. 1924.

[3]) **J. Malsch** u. **M. Wien**, Ann. d. Phys. **83**. S. 305. 1927.

Koppelungswiderstände ϱ_1 und ϱ_2 war der Kreis I mit dem Empfangskreis, einem Bolometer, vgl. Fig. 6[1]), verbunden.

Die Koppelung war also im Gegensatz zur früheren Arbeit galvanisch. Der Vorteil der galvanischen Koppelung gegenüber einer induktiven Koppelung besteht hauptsächlich darin, daß man die Zeiten der Kondensatorentladung durch Herabsetzung der Selbstinduktion noch außerordentlich stark verkürzen kann, so daß man noch bei Stromstoßdauern von etwa $4 \cdot 10^{-8}$ Sek. messen kann.[2]) Die Versuchsanordnung wurde möglichst symmetrisch aufgebaut; die beiden Zweige mit den Widerständen R_1 und R_2 wurden in gleicher Weise ausgeführt. Die Widerstände bestanden aus Konstantan- oder Manganindrähten von etwa 0,08 mm Durchmesser, die in Glasröhren fest eingekittet waren. In den meisten Fällen wurde mit Widerständen von etwa 100—400 Ohm gearbeitet.

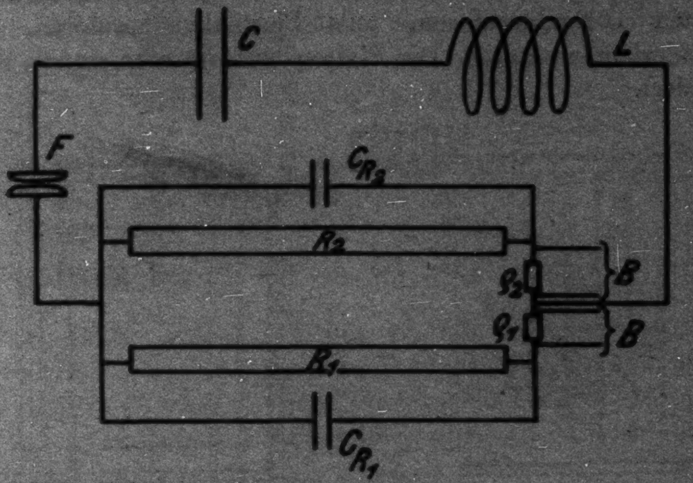


Fig. 1

---

1) Vgl. J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. 33. S. 308/9. Ergänzungen zur Konstruktion vgl. auch S. 348,

2) Die Koppelungsart sowie die Konstanten des Empfängerkreises (Selbstinduktion, Widerstand ev. auch Kapazität) sind auf die Empfindlichkeit der Methode von großem Einfluß. Je nach Wahl dieser Größen tritt z. B. die Wirkung der Kapazitäten C_{R_1} und C_{R_2} gegenüber denen der Widerstände R_1 und R_2 mehr oder weniger hervor. Darüber wird an anderer Stelle in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Die Koppelungswiderstände waren wesentlich stärkere und kürzere Konstantan- oder Manganindrähte von etwa 1 Ohm Widerstand. Als Kapazitäten dienten Minosflaschen von der Firma Schott u. Gen., Jena, und Dubilierkondensatoren von der Firma Telefunken, Berlin.¹)

Besonderer Wert mußte auf die Ausführung der zu den Widerständen parallel geschalteten Kapazitäten gelegt werden. Zu einem der Widerstände wurde ein Vergleichskondensator geschaltet, zum anderen der Meßkondensator, der bei hoher Feldstärke gemessen wurde. Als Vergleichskondensatoren dienten Ölkondensatoren, teils Plattenkondensatoren, teils Zylinderkondensatoren. Die Plattenkondensatoren sind in Fig. 2 skizziert.

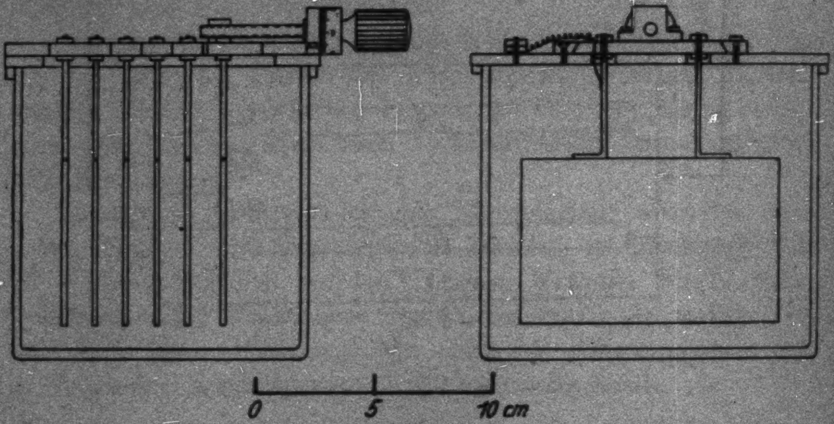


Fig. 2

Einer der Kondensatoren war mit einer Mikrometerschraube versehen. Durch ein entsprechendes Zu- und Abschalten von Platten bzw. durch Einregulierung mit der Mikrometerschraube, die auf einer Schlittenführung angebracht war, konnte die Kapazität sehr genau geändert werden. Der Hauptvorzug der Plattenkondensatoren besteht in der kleinen induktiven Wirkung ihrer Anordnung. Da im ganzen etwa 20 parallel geschaltete Platten verwandt wurden, wurde eben durch ihre

---

1) Den Firmen Telefunken-Berlin, Siemens & Halske-Berlin und Schott u. Gen.-Jena möchte ich auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung durch Apparate meinen besten Dank aussprechen.

Parallelschaltung die Induktivität sehr herabgesetzt. Aus manchen Gründen vorteilhafter wurden diese Kondensatoren teils durch Zylinderkondensatoren ersetzt, wie sie in der folgenden Skizze abgebildet sind (Fig. 3).

Diese Kondensatoren bestanden aus einem festen äußeren Zylinder und einem beweglichen inneren Zylinder. Der innere Zylinder konnte mit einem Schneckengetriebe axial verschoben werden. Die Messungen mit diesen Kondensatoren sind jederzeit gut reproduzierbar. Das Experiment zeigte, daß eine Verschiebung der Kondensatoren gegeneinander und gegen die übrigen Teile der Anordnung keine Änderung in den beobachteten Stromeffekten hervorbrachte.

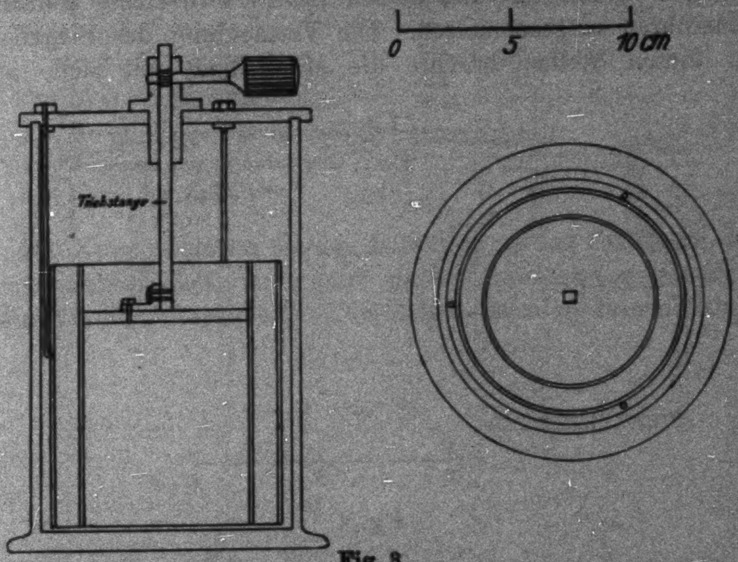


Fig. 3

Da die Methode eine Vergleichsmethode ist, es also nur auf relative Änderungen ankommt, spielt die Kapazität gegenüber der Umgebung nur eine sekundäre Rolle.

Der Meßkondensator wurde auch als Plattenkondensator und als Zylinderkondensator ausgebildet. Der Plattenkondensator, vgl. Fig. 4, bestand einfach aus zwei kreisförmigen Platten, die an den Ecken abgerundet waren und sich in sehr engem Abstand einander gegenüberstanden. Die eine Platte war mit einer Schlittenführung verbunden und konnte mit

Mikrometerbewegung gegen die andere verschoben werden. Die Schwierigkeit beim Bau dieser Kondensatoren bestand darin, daß einmal bei den kleinen Abständen, die z. T. nur zwei Zehntel Millimeter betrugen, die Platten einander genau parallel sein mußten, und zweitens, daß das System mechanisch sehr fest sein muß. Beiden Forderungen wurde bei dem verwandten Gefäß genügt. Einzelheiten sind aus der Fig. 7 zu ersehen. Die Einkittungen bei *A* bestanden aus Siegellack, dagegen waren die Elektroden mit Woodschem Metall in Glasröhren eingeschmolzen. Die Vermeidung des Siegellacks an diesen Stellen brachte die Möglichkeit mit sich, auch organische Flüssigkeiten (Äther, Alkohol) zu den Untersuchungen zu verwenden.

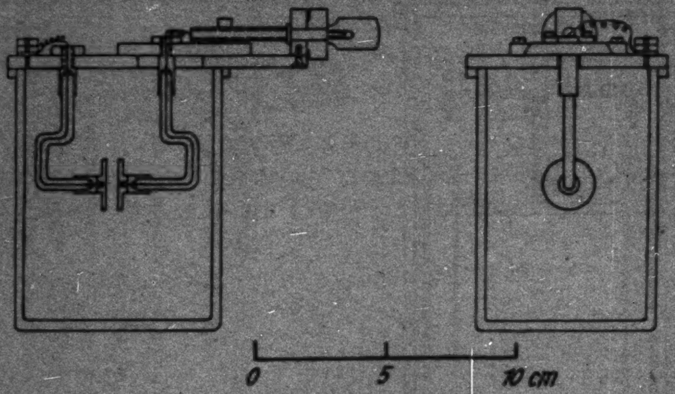


Fig. 4

Dieses Gefäß wurde später noch durch eine andere Konstruktion ersetzt, bei der sich in noch weit stärkerem Maße hohe Stabilität und ein gleichmäßiges Feld erzielen ließen (vgl. Fig. 5). Die Kondensatoren waren Zylinderkondensatoren. Als innerer Zylinder diente ein genau abgedrehter Messingzylinder, auch der äußere Zylinder war genau abgedreht. Die mechanische Verbindung beider Teile geschah durch Einkitten von Glasbügeln mit Hilfe von Woodschem Metall.

Während des Einkittens wurden durch den Schlitz zwischen innerem und äußerem Zylinder mehrere Drähte von genau dem Durchmesser des Schlitzes gespannt, so daß eine genau zentrische Einstellung beider Zylinder gewährleistet war.

Die Zylinderkondensatoren konnten ohne Mühe in allen Größen hergestellt werden. Die Maße der von mir benutzten Kondensatoren waren z. B. die folgenden:

Nr.	ø mm	*a* mm	*h* mm
1	15	0,2	35
2	15	0,1	35
3	8	0,2	23
4	8	0,2	17
5	5	0,2	12,5
6	8	0,8	10
7	8	0,4	5
8	4	0,1	7

ø = Durchmesser des inneren Zylinders,
a = Abstand der Elektroden,
h = Höhe des Zylinders.

Die Kondensatoren wurden teilweise, um zur Erhöhung der Durchschlagfestigkeit eine ganz glatte Oberfläche zu erzielen, vernickelt oder versilbert. Die Zylinderkondensatoren haben außerdem den Plattenkondensatoren gegenüber den erheblichen Vorteil, daß ihre elektrische Beanspruchung symmetrisch ist, so daß mechanische Deformationen infolge der elektrischen Kräfte nicht zu befürchten sind.

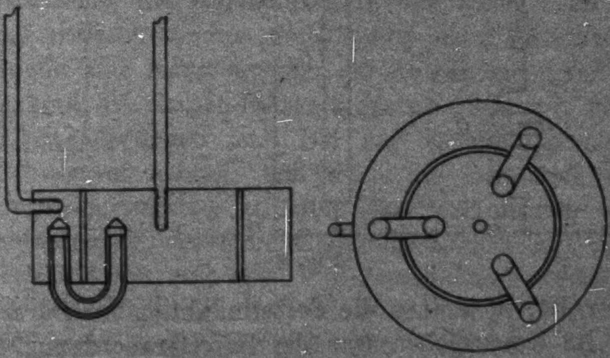


Fig. 5

Die ganze Versuchsanordnung konnte räumlich sehr stark konzentriert werden, so daß man auch bei ganz kurzen Schwingungen es wenigstens einigermaßen noch mit quasistationären Vorgängen zu tun hatte.

Die Baretteranordnung war durch ein großes Blech von direkten Einwirkungen von seiten des Hauptkreises abgeschirmt, im übrigen wurde sie möglichst dicht hinter der Anordnung des Hauptkreises aufgestellt. Die Zuleitungen zum Baretter wurden ganz dicht aneinander geführt, was eine Verkleinerung der Selbstinduktion zur Folge hatte. Es zeigt sich nämlich sowohl theoretisch als auch experimentell, daß bei der direkten Koppelung die Empfindlichkeit der Kapazitätsmeßmethode um so größer ist, je kleiner die Selbstinduktion im Baretterkreis wird.[1] Im wesentlichen war die Baretteranordnung dieselbe wie sie früher beschrieben worden ist.[2] An Stelle der Feinregulierung des Brückenzweiges, die dort mit einem von Zeiss konstruierten Apparate vorgenommen wurde, trat indessen ein in der Weise der Fig. 6 veränderlicher, sehr großer zu den Vergleichswiderständen parallel geschalteter Widerstand von etwa 20000 Ohm.

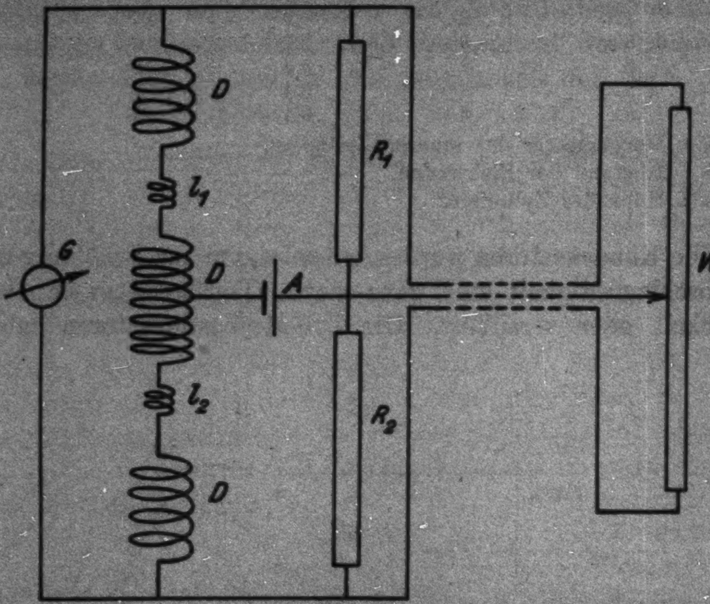


Fig. 6

Diese Anordnung hat den Vorteil, daß sie vom Beobachtungsplatze aus reguliert werden kann. Dabei spielt der Übergangskontakt zur Regulierung des parallel geschalteten Widerstandes wegen seines hohen Ohmwertes keine Rolle. Die Baretterlämpchen wurden unter etwa 20 Lämpchen ausgewählt und zeigten eine außerordentlich genau gleiche Charakteristik. Die Verschiedenheit der Absolutwerte der Widerstände betrug nicht mehr als ungefähr 2 Prozent. Die außerordentlich große Gleichheit der Lämpchen bringt den großen Vorteil mit sich, daß man sich bei den Messungen auf Beobachtungen nach der absoluten Nullmethode beschränken kann.[1])

---

[1] Die Begründung dafür wird später gegeben werden.

[2] J. Malsch und M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 308/9. 1927.

2. Ausführung der Messungen

Wie die Messungen im einzelnen verlaufen, und auf welche Umstände man im Verlauf der Messungen besonders zu achten hat, soll im folgenden beschrieben werden. Zunächst geben wir eine allgemeine Beschreibung einer Meßreihe, dann folgen Zahlenbeispiele und zum Schluß sollen die Fehlerquellen besprochen werden.

Bevor man die Kapazitäten in den Kreis I einschaltet, muß man nachsehen, wie weit bereits beim Einschalten der Widerstände eine Kompensation der Ausschläge erreicht wird, und wie groß die Empfindlichkeit der Anordnung in bezug auf Widerstandsänderungen ist. Bei der Einstellung muß man besonders darauf achten, daß auch die Leitungen von den Koppelungswiderständen zu den Baretterlämpchen einander genau entsprechen, denn die Empfindlichkeit hängt stark von der Selbstinduktion und dem Widerstand des Sekundärkreises ab. Die Einstellung des Galvanometers auf Null, die an sich schon bei gleichen Widerständen im Hauptkreis (beide abgeglichen auf weniger als ein Promille) und bei gleichen Koppelungswiderständen nahezu erreicht ist, wird durch leichtes Verbiegen der Zuleitungsdrähte zu den Bolometerlampen, also durch kleine Änderungen der Selbstinduktion im Bolometerkreis, leicht vollständig erreicht. Selbstverständlich muß man dabei die Zuleitungen stabil machen.

Wir stellen also zunächst bei kleiner Schlagweite unsere Anordnung so ein, daß der Ausschlag des Galvanometers verschwindet. Schalten wir nun parallel zu den Widerständen R_1 und R_2 die beiden Kapazitäten C_{R_1} und C_{R_2}, so kann, selbst wenn beide Kapazitäten einander genau gleich sind, dennoch ein kleiner Ausschlag erfolgen, der von der Verschiedenheit der Selbstinduktionen der Zuleitungen zu den beiden Kapazitäten C_{R_1} und C_{R_2} herrührt. Dieser Ausschlag wurde einfach durch eine kleine Abänderung des Vergleichskondensators C_{R_1} beseitigt. Nach diesen vorbereitenden Versuchen variieren wir jetzt nur die Größe der Funkenstrecke, indem wir alle anderen Größen konstant halten. Es ist nun nicht immer der Fall, daß mit wachsender Funkenspannung, d. h. auch mit steigender Belastung der Bolometerlampen, die Nulleinstellung des Galvanometers erhalten bleibt. Sehr oft tritt vielmehr bei höherer Spannung eine, wenn auch sehr kleine Änderung der Nullage ein. Es läßt sich leicht experimentell (etwa durch Vertauschen der Lämpchen) zeigen, daß dieser Ausschlag nicht von etwaigen Änderungen des Primärkreises herrührt, sondern daß er eine Folge der verschiedenen Belastung der Bolometerlämpchen, die sich bei starker Belastung in ihrer Empfindlichkeit anders verhalten, als bei schwacher Belastung, ist.[1] Diese Änderung der Nullage des Galvanometers wurde so berücksichtigt, daß für jede Funkenspannung zunächst Vergleichsmessungen der Widerstände R_1 und R_2 ausgeführt wurden. Auf die bei den verschiedenen Spannungen auftretenden kleinen Restausschläge des Galvanometers wurden dann die Kapazitätsmessungen bezogen.[2] Die eigentlichen Kapazitätsmessungen wurden dabei in ähnlicher Weise wie früher die Widerstandsmessungen ausgeführt.[3] Es wurde der Galvanometerausschlag bei verschiedenen sich wenig (etwa 1 Proz.) voneinander unterscheidenden Vergleichskapazitäten beobachtet und durch Interpolation der genaue Wert der Vergleichskapazität, der dem oben besprochenen kleinen Restausschlag entspricht, ermittelt. Dabei wurde zur Kontrolle nicht nur bei zwei Stellungen der Vergleichskapazität, sondern bei drei oder vier Stellungen gemessen. Wie diese Ausführungen im einzelnen zu verstehen sind, wird aus dem folgenden hervorgehen.

---

[1]) Vgl. auch J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 311. 1927.

---

[1] Im Falle sehr genau gleicher Lämpchen, wie ich sie in der Hauptsache verwenden konnte, ändert sich die Nulleinstellung nicht mehr, als etwa 2—5 Zehntel Promille Widerstandsänderung im Hauptkreise entsprechen würde.

[2] Beim Zuschalten der Kapazitäten C_{R_1} und C_{R_2} zu den Widerständen R_1 und R_2 ändern sich die Galvanometerausschläge nicht so stark, daß dadurch eine Änderung der Nulleinstellung des Galvanometers hervorgerufen werden könnte.

[3] J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 310/11. 1927.

3. Beispiele von Meßreihen

Als Beispiele seien jetzt verschiedene Meßreihen angegeben, die zugleich einen Überblick über die auftretenden Fehlerquellen und die zu erreichende Genauigkeit geben.

Vorausgeschickt sei noch die Prüfung der Empfindlichkeit der Anordnung gegenüber Widerstandsmessungen, die zur Kontrolle der Meßgenauigkeit meistens den Kapazitätsmessungen vorausging.

Wir wählen ein Beispiel mit kurzer Stromstoßdauer:

$$T = 2\pi\sqrt{LC} = 3\cdot 10^{-7}, \quad L = 0{,}6\cdot 10^{4}\ \text{cm},$$
$$C = 400\ \text{cm},$$
$$R_1 = R_2 = 180\ \text{Ohm},$$
$$F = 5{,}5\ \text{mm},$$
$$\varrho = \text{Koppelungswiderstand} = 2{,}83\ \text{Ohm}.$$

Schalten wir die Widerstände R_1 und R_2 in den Schwingungskreis ein, so erhalten wir als Galvanometerausschläge:

1. R_1 verglichen mit R_2:

−2, −1, −2, −3, −2, −3, −2, −4, −4, −1, −3

Mittel: = −2,5.

Wir vermehren jetzt den Widerstand R_1 um 0,15 Ohm. Dann ergibt die Messung:

2. $R_1 + 0{,}15$ Ohm, verglichen mit R_2:

−1, 0, +1, +1, 0, 0, +1, 0

Mittel: +0,2.

Ferner ergeben die Messungen:

3. $R_1 + 0{,}42$, verglichen mit R_2:

+6, +4, +5, +3, +3, +5, +2, +5

Mittel: +4,1.

Aus Reihe 1 und 3 folgt, daß einer Widerstandsänderung um 1 Ohm eine Änderung des Galvanometerausschlags um 16 Skalenteile entspricht. Den Wert des Widerstands R, der dem Ausschlag Null entspricht, können wir nun sehr genau aus den Galvanometerausschlägen berechnen. Es ergibt sich

$$\text{aus 1:}\quad R = 180 + \frac{2,5}{16} = 180,16\ \Omega,$$

$$\text{aus 2:}\quad R = 180 + 0,15 - \frac{0,2}{16} = 180,14\ \Omega,$$

$$\text{aus 3:}\quad R = 180 + 0,42 - \frac{4,1}{16} = 180,16\ \Omega.$$

Jedoch ist die Berechnung der Widerstände aus den Galvanometerausschlägen nur möglich für kleine Ausschläge, da für große Ausschläge keine Proportionalität mehr besteht, insbesondere auch, weil dann die Ausschläge nach der positiven und der negativen Seite ungleich werden.

Als Beispiele vollständiger Kapazitätsmeßreihen, bei denen alle möglichen Fehlerquellen vermieden sind, geben wir eine Beobachtungsreihe am Wasser und eine am Glycerin als Dielektrikum wieder. Die beobachteten Einzelausschläge des Galvanometers sind nicht mit aufgeführt. Die Mittelwerte wurden aus etwa 10—20 Einzelbeobachtungen, ähnlich wie bei der vorhergehenden Reihe gewonnen.

Meßreihe I: *Wasser*:

$C = 3200$ cm,
$L = 3 \cdot 10^3$ cm,
$R = 315$ Ohm,
$W = 7500$ Ohm = Widerstand in der zu messenden Kapazität C_{R_2},
$C_{R_1} = 210$ cm (Zylinderkondensatoren Fig. 3).
Meßkondensator: Zylinderkondensator wie Fig. 5
$a = 0,4$ mm, $h = 5$ mm, $\varnothing = 8$ mm.

Tabelle 1

Funkenstrecke f	Galvanometerausschlag				Wert der kompensierenden Kapazität	Kapazitätsänderung	
	beim Vergleich von R_1 u. R_2	bei den Vergleichskondensatoren					
		C_{R_1}	$C_{R_1} - 1,7$ cm	$C_{R_1} - 3,4$ cm		in cm	in %
1 mm	+0,2	+2,0	−0,9	−3,8	$C_{R_1} - 1,0$ cm	—	—
2 „	+1,6	+7,2	+1,0	−5,5	$C_{R_1} - 1,5$ „	−0,5	−0,2
3 „	−0,2	+12,3	+0,1	−11,9	$C_{R_1} - 1,7$ „	−0,7	−0,3
4 „	+1,0	+24,0	+2,0	Funkendurchschlag	$C_{R_1} - 1,8$ „	−0,8	−0,4

Meßreihe II: *Glycerin:*

$C = 3200$ cm,
$L = 0{,}6 \cdot 10^4$,
$R = 315$ Ohm,.
$C_{R_1} = 158$ cm.
Meßkondensator wie im vorigen Beispiel.

Tabelle 2

Funkenstrecke in mm	Vergleichskondensator	Kapazitätsänderung	
		in cm	in %
1	—	—	—
2	$C_{R_1} - 1{,}0$ cm	$-1{,}0$	$-0{,}6$
3	$C_{R_1} - 1{,}0$ „	$-1{,}0$	$-0{,}6$
4	$C_{R_1} - 0{,}3$ „	$-0{,}3$	$-0{,}2$
5	C_{R_1}	0	0
6	Durchschlag	—	—

Die maximalen Änderungen liegen innerhalb der Fehlergrenze der Meßgenauigkeit.

Die folgenden Messungen sollen das Auftreten einer mitunter außerordentlich störenden Fehlerquelle illustrieren. Bei größerer Leitfähigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeit macht sich nämlich die Änderung der Leitfähigkeit mit der Feldstärke, wie sie von M. Wien beobachtet wurde[1]), in den Messungen bemerkbar, sofern der Widerstand der Meßkapazität nicht mehr als etwa den hundertfachen Betrag des eigentlichen Widerstandes betrug.[2]) Diese Leitfähigkeitsänderung macht sich in der Messung als eine scheinbare Vergrößerung der Kapazität geltend, denn da nach M. Wien mit wachsender Feldstärke der Widerstand abnimmt, wird der gemessene Stromeffekt vergrößert und die kompensierende Vergleichskapazität muß also vergrößert werden. Selbst bei destilliertem Wasser konnten diese Effekte beobachtet werden. Der Nachweis, daß es sich hier tatsächlich um eine Leitfähigkeitserscheinung handelt, wird mit den beiden folgenden Meßreihen erbracht. Durch Verunreinigung war die

---

[1]) M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 327. 1927.

[2]) Dabei hängt die Leitfähigkeitswirkung auch noch von den andern Parametern des Schwingungskreises ab. Vgl. hierzu die folgenden theoretischen Ausführungen.

Leitfähigkeit des Wassers im Fall der Meßreihe IV etwa doppelt so groß wie im Fall der Meßreihe III. In beiden Fällen waren alle übrigen Versuchsbedingungen möglichst genau dieselben. In Reihe IV macht sich der Effekt in der Tat vielmehr bemerkbar, wie in Meßreihe III. Wie wir später sehen werden, stimmt der Betrag der Änderungen auch mit den theoretischen Überlegungen über die Empfindlichkeit der Methode überein. Das oben gegebene Beispiel Reihe I unterscheidet sich von der folgenden Reihe nur durch Änderung der Selbstinduktion. Die Auswertung und Diskussion der Reihen erfolgt in einem späteren Abschnitt.

Meßreihe III: *Wasser*:

$C = 3200$ cm,
$L = 2 \cdot 10^4$ cm,
$R = 315$ Ohm,
$W = 7500$ Ohm,
$C_{R_1} = 300$ cm (Plattenkondensatoren und 1 Zylinderkondensator).

Meßkondensator: Zylinderkondensator
$a = 0{,}4$ mm, $h = 5$ mm, $\varnothing = 8$ mm.

Tabelle 3

Funkenstrecke in mm	Änderung von C_{R_1}	
	cm	%
1	0,0	—
2	0,0	0,0
3	1,0	0,3
4	1,4	0,5
5	2,4	0,8

Meßreihe IV: $W = 4600\ \Omega$.

Tabelle 4

Funkenstrecke in mm	Kapazitätsänderung	
	cm	%
1	0,0	—
2	1,0	0,3
3	4,1	1,2
4	7,1	2,0
5	10,8	3,1

In dieser Meßreihe waren die Größen C, L, R und der Meßkondensator dieselben wie in Reihe III. Dagegen war $W = 4600$ Ohm und infolgedessen mußte der Vergleichskondensator vergrößert werden: $C_{R_1} = 350$ cm. In beiden Fällen erfolgte der Durchschlag bei 6 mm Funkenstrecke.

4. Meßgenauigkeit und Fehlerquellen

Die soeben angeführten Beispiele zeigen, wie genau man mit dieser Methode Kapazitäten messen kann. Wichtig ist diese Kapazitätsmeßmethode einmal dann, wenn die Kapazitäten zugleich stark als Widerstände wirken, und zweitens, wenn es darauf ankommt, Kapazitäten bei hohen Feldstärken zu messen. Die Meßgenauigkeit beträgt für unsere spezielle Anordnung, wie ein Blick auf die vorhergehenden Meßreihen lehrt, einige Promille, sie hängt natürlich von der Wahl der Parameter des Schwingungskreises ab. Für Widerstandsmessungen beträgt die Meßgenauigkeit etwa 1 Zehntel Promille, woraus eine Kapazitätsmeßgenauigkeit von einigen Promille auch theoretisch zu erwarten ist, wie aus dem folgenden Abschnitt hervorgehen wird.

Die Hauptunsicherheiten in den Messungen rühren, wie die vorhergehenden Meßreihen zeigen, von dem Einfluß der Leitfähigkeit her. Da sich diese Fehlerquelle gut theoretisch übersehen läßt, wollen wir sie im folgenden Abschnitt ausführlich behandeln. Als Kriterium, ob ein Widerstandseffekt in den Messungen vorhanden ist, kann immer der Vergleich des gemessenen Vergleichskondensators mit dem berechenbaren Meßkondensator dienen. Stimmen beide Werte überein, so ist kein Widerstandseffekt zu erwarten, ist hingegen der Vergleichskondensator größer als der Meßkondensator, so tritt der Widerstandseffekt auf.[1]

In viel geringerem Maße macht sich die Verschiedenheit der Baretterlämpchen bemerkbar. Außerdem sind die Grenzen der Methode gegeben durch die Inkonstanz des Funkens, die sich bei dieser Nullmethode erst als Fehler zweiter Ordnung bemerkbar macht. Ferner muß darauf geachtet werden, daß keine Sprühwirkungen auftreten. Da nämlich die Vergleichswiderstände Drahtwiderstände waren, mußten außerordentlich dünne Drähte verwendet werden. Bei der Anordnung der

---

[1] Vgl. S. 862.

Kapazitäten ist darauf zu achten, daß irgendwelche Wirkungen der Zweige, in denen die Kapazitäten liegen, auf die Widerstände vermieden werden. Experimentell läßt sich dieses leicht kontrollieren, indem man prüft, wie weit eine räumliche Umordnung der einzelnen Teile der Versuchsanordnung eine Änderung der Bolometereinstellung zur Folge hat. Eine weitere Fehlerquelle ist die Wirkung der Selbstinduktion der Zuleitungen zum Vergleichs- bzw. Meßkondensator, die sich prinzipiell nicht vermeiden läßt. Wenn diese Selbstinduktionen, die sich indessen nur bei den höchsten Frequenzen bemerkbar machen, auch sehr klein sind, so können sie doch eine Anwendung der Methode als genaue absolute Kapazitätsmeßmethode bei sehr kurzen Zeiten verhindern.

II. Theoretische Betrachtungen zur Kapazitätsmeßmethode

1. Berechnung der zur Beobachtung gelangenden Integraleffekte und ihrer Diskussion

Einfluß der Leitfähigkeit der Flüssigkeiten auf die Messung

In diesem Abschnitt wollen wir prüfen, wie weit Theorie und Experiment miteinander übereinstimmen, und daran anschließend die Fehlerquellen theoretisch berechnen und ihre Wirkung diskutieren. Wir beschränken uns bei den folgenden Betrachtungen auf die ganz speziell in unserer Versuchsanordnung vorliegenden Verhältnisse, eine ausführliche Betrachtung der „Einfunkenmethode als Meßmethode" wird später gegeben

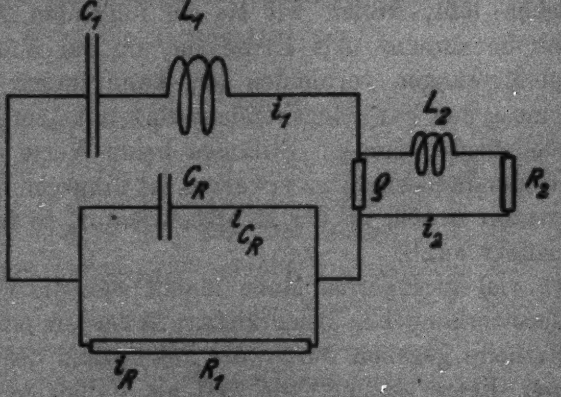


Fig. 7

werden. Die Koppelung nehmen wir extrem lose an, so daß Rückwirkungen des Bolometerkreises auf den Hauptkreis unberücksichtigt bleiben können. Als Differentialgleichung haben wir dann die Gleichung:

$$(1)\quad \begin{cases} \frac{1}{C_1}\int i_1\,dt + R_1 \cdot i_R + L_1 \frac{d i_1}{d t} = 0, \\ R_1\, i_R = \frac{1}{C_R}\int i_{CR}\,dt, \\ i_R + i_{CR} = i_1, \end{cases}$$

entsprechend dem Schaltschema der Fig. 7, oder mit:

$$i_1 = i_R + R_1\, C_R \frac{d i_R}{d t}$$

$$(1\,\mathrm{a})\quad \begin{cases} \frac{d^2 i_1}{d t^2} + \frac{1}{R_1 C_R}\frac{d i_1}{d t} + \frac{1}{L_1}\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_R}\right) i_1 \\ \qquad + \frac{1}{L_1\, C_1\, R_1\, C_R}\int i_1\,dt = 0. \end{cases}$$

Dieselbe Gleichung gilt auch für i_R.

Dazu gilt für den gekoppelten Kreis:

$$(2)\qquad \varrho\, i_1 + R_2\, i_2 + L_2 \frac{d i_2}{d t} = 0$$

mit den Bedingungen bei extrem loser Koppelung:

$$\varrho < R_2, \quad \varrho\, i_2 < L_2 \frac{d i_2}{d t}.$$

Wir nehmen dabei an, daß der Blockkondensator, der im Baretterkreis zur Absperrung des Barettergleichstroms stets vorhanden sein muß, als unendlich groß angesehen werden darf, so daß wir die Spannung am Blockkondensator vernachlässigen können. Dann erhalten wir aus den beiden Gleichungen (1) und (2) die Differentialgleichung für den Strom i_2, die bei extrem loser Koppelung gilt:

$$(3)\quad \begin{cases} \int i_2\,dt + \left[\frac{L_2}{R_2} + R_1(C_1 + C_R)\right] i_2 \\ \qquad + \left[L_1\, C_1 + \frac{L_2}{R_2}(C_1 + C_R) R_1\right] \frac{d i_2}{d t} \\ \qquad + L_1\, C_1 \left(\frac{L_2}{R_2} + R_1\, C_R\right) \frac{d^2 i_2}{d t^2} \\ \qquad + L_1\, C_1\, R_1\, C_R \frac{L_2}{R_2}\, \frac{d^3 i_2}{d t^3} = 0. \end{cases}$$

Dazu gelten für direkte Koppelung die Anfangsbedingungen: für $t = 0$:

$$(4)\quad \left\{\begin{array}{ll} \dfrac{1}{C_1}\int i_1\,dt = -V, & \int i_2\,dt = \dfrac{\varrho}{R_2} C_1 V, \\ i_1 = 0, & i_2 = 0, \\ \dfrac{d i_1}{d t} = +\dfrac{V}{L}, & \dfrac{d i_2}{d t} = 0, \\ & \dfrac{d^2 i_2}{d t^2} = \dfrac{\varrho}{L_1 L_2}\cdot V. \end{array}\right.$$

Für $t = \infty$ verschwinden alle Größen.

Mit Hilfe dieser Werte lassen sich nun nach einem Verfahren von **Macku**[1]) die Integraleffekte ausrechnen. Indem wir die Gleichung (3) der Reihe nach mit

$$i_2,\quad \frac{d i_2}{d t}\quad \text{und}\quad \frac{d^2 i_2}{d t^2}$$

multiplizieren und von Null bis unendlich integrieren, erhalten wir unter Benutzung von (4) ein System von drei Gleichungen mit den Unbekannten

$$\int\limits_0^\infty i^2\,dt,\quad \int\limits_0^\infty \left(\frac{d i}{d t}\right)^2 dt,\quad \int\limits_0^\infty \left(\frac{d^2 i}{d t^2}\right)^2 dt.$$

Die Auflösung dieses Systems nach $\int\limits_0^\infty i^2\,dt$ ergibt:

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{l} \displaystyle\int\limits_0^\infty i^2\,dt = \frac{1}{2}\,\frac{\varrho^2}{R_2^2}\,\frac{V^2 C_1}{R_1} \\ \cdot\dfrac{R_1^2 C_R^2\left(\dfrac{L_2}{R_2} + R_1 C_R\right) + \left\{L_1 C_1\left(\dfrac{L_2}{R_2} + R_1 C_R\right) + \left(\dfrac{L_2}{R_2}\right)^2 R_1 C_1\right\}}{\left\{\left(\dfrac{L_2}{R_2}\right)^2\left(\dfrac{L_2}{R_2} + R_1(C_1 + C_R)\right) + L_1 C_1\left(\dfrac{L_2}{R_2} + R_1 C_R\right)\right\}} \end{array}\right.$$

Setzen wir in dieser Formel $\frac{L_2}{R_2} = 0$, so erhalten wir:

$$(5\,\mathrm{a})\quad \int\limits_0^\infty i^2\,dt = \frac{1}{2}\,\frac{\varrho^2}{R_2^2}\,\frac{V^2 C_1}{R_1}\left(1 + \frac{R_1^2 C_R^2}{L_1 C_1}\right).$$

Wir wollen jetzt mit der vereinfachten Formel (5a) rechnen. Sie setzt voraus, daß die Bedingungen erfüllt sind:

---

1) B. **Macku**, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 2. S. 251. 1909.

$$(5\,\mathrm{b})\qquad \begin{cases} 1. & \dfrac{L_2}{R_2} \ll R_1\,C_R \\ 2. & \left(\dfrac{L_2}{R_2}\right)^2 \ll L_1\,C_R\,. \end{cases}$$

Für die meisten Fälle können wir diese Bedingungen als erfüllt ansehen, nur für ganz kurze Stromstöße müssen wir auf die vollständige Formel (5) zurückgreifen. Jetzt können wir die relativen Änderungen des Stromeffektes bei kleinen Widerstandsänderungen oder kleinen Kapazitätsänderungen abschätzen und damit in der Messung verfolgen, wie weit eine Kompensation der Kapazität etwa durch Änderung des Widerstandes im Parallelkreis erzielt werden kann.

Wir erhalten bei einer kleinen Widerstandsänderung aus (5a):

$$\left(\frac{\varDelta J}{J}\right)^{*} = -\left(1 - \frac{R_1^2\,C_R}{L_1}\,\frac{C_R}{C_1}\right)\frac{\varDelta R_1}{R_1}$$

bei einer kleinen Kapazitätsänderung $\varDelta C_R$:

$$\left(\frac{\varDelta J}{J}\right)^{**} = 2\,\frac{R_1^2\,C_R}{L_1}\,\frac{C_R}{C_1}\,\frac{\varDelta C_R}{C_R}\,.$$

Setzen wir etwa

$L_1 = 2\cdot 10^4$ cm,
$C_1 = 3200$ cm,
$R_1 = 300$ Ohm,
$C_R = 300$ cm,
$R_2 = 8$ Ohm,
$L_2 =$ kleiner als 100 cm,

entsprechend dem Beispiel 3 des Abschnitts I, 3, so sehen wir zunächst, daß die beiden Bedingungen (5a) erfüllt sind. Ferner wird

$$\left(\frac{\varDelta J}{J}\right)^{*} = -\,0{,}86\cdot\frac{\varDelta R_1}{R}\,,\qquad \left(\frac{\varDelta J}{J}\right)^{**} = 0{,}28\cdot\frac{\varDelta C_R}{C_R}\,.$$

Es entspricht also einer Kapazitätsänderung um 1 Proz. eine Widerstandsänderung um 3,3 Promille.

Bei den Messungen sind wir nun so vorgegangen, daß zwar eine kleine Widerstandsänderung verglichen wurde mit einer kleinen Kapazitätsänderung, aber die Schaltung war nicht die einfache Schaltung der Fig. 7. Wir müssen nach dem Schaltschema Fig. 8 rechnen.

Den Einfluß der Konstanten des Sekundärkreises, den wir in Formel (5) vollständig übersehen, wollen wir jetzt nicht mehr berücksichtigen. Wir nehmen immer an, daß der Ohmsche Widerstand im Sekundärkreis vorherrscht. Dann haben

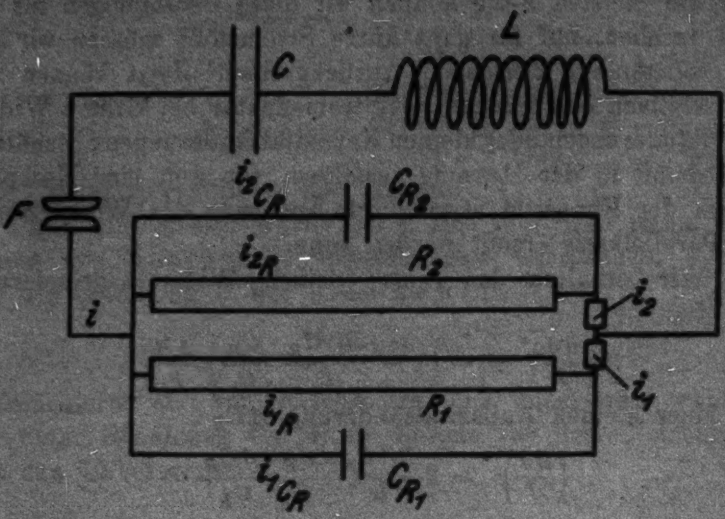


Fig. 8

wir nur die Größe $\int\limits_0^\infty i_1^2\,dt$ zu berechnen, da jetzt nach Gleichung (2) mit $L_2 = 0$ Proportionalität zwischen i_1 und i_2 besteht. Wir setzen (vgl. Fig. 8):

$$\text{(6a)}\qquad \begin{cases} i_1 = i_{1R} + i_{1C_R}, \\ i_2 = i_{2R} + i_{2C_R}, \\ i = i_1 + i_2. \end{cases}$$

Die Differentialgleichung unseres Stromkreises lautet jetzt:

$$\text{(6b)}\qquad L\frac{di}{dt} + \frac{1}{C}\int i\,dt + R_1\,i_{1R} = 0.$$

Dabei gilt:

$$\text{(6c)}\qquad i_{1R}\,R_1 = i_{2R}\,R_2 = \frac{1}{C_{R_1}}\int i_{1C_R}\,dt = \frac{1}{C_{R_2}}\int i_{2C_R}\,dt.$$

Setzen wir noch für den Gesamtwiderstand

$$\text{(6d)}\qquad R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$$

und für die Gesamtkapazität

$$C_R = C_{R_1} + C_{R_2}, \tag{6e}$$

so können wir unsere Differentialgleichung auch schreiben:

$$\int i_1\,dt + R(C + C_R)\,i_1 + LC\frac{d\,i_1}{dt} + LCRC_R\frac{d^2 i_1}{dt^2} = 0, \tag{7}$$

eine Gleichung, die nach Formel (1a) auf Seite 857 auch zu erwarten ist, da die Differentialgleichung für i_1, i_2, i, … usw. dieselbe sein muß.

Die Anfangsbedingungen werden jetzt natürlich andere. Wir haben für $t = 0$:

$$\left\{\begin{aligned} &\int i_1\,dt = -\frac{CR}{R_1}V \\ &\quad i_1 = 0 \\ &\frac{d\,i_1}{dt} = \frac{C_{R_1}}{C_R}\,\frac{V}{L} \end{aligned}\right. \tag{8}$$

denn:

$$\begin{aligned} &\int i_{1R}\,dt = -\frac{CR}{R_1}V, &\qquad &\int i_{1C_R}\,dt = 0, \\ &\quad i_{1R} = 0, & &\quad i_{1C_R} = 0, \\ &\frac{d\,i_{1R}}{dt} = 0, & &\frac{d\,i_{1C_R}}{dt} = \frac{V}{L}\,\frac{C_{R_1}}{C_R}. \end{aligned}$$

Wir multiplizieren jetzt die Differentialgleichung einmal mit i_1 und zweitens mit di_1/dt und integrieren von Null bis Unendlich, so wie wir es früher getan haben. Nach Ausführung der Rechnung und Einsetzen der Werte (8) erhält man dann für $\int\limits_0^\infty i_1^2\,dt$:

$$\int\limits_0^\infty i_1^2\,dt = \frac{1}{2}\,\frac{V^2 C}{R_1}\,\frac{R_2}{R_1 + R_2}\left(1 + \frac{R_1^2 C_{R_1}}{L}\,\frac{C_{R_1}}{C}\right). \tag{9}$$

Bei der Messung vergleichen wir $\int\limits_0^\infty i_1^2\,dt$ und $\int\limits_0^\infty i_2^2\,dt$ und stellen so ein, daß

$$\int\limits_0^\infty i_1^2\,dt = \int\limits_0^\infty i_2^2\,dt \tag{10}$$

oder

$$\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} = \frac{1}{LC}\left(C_{R_2}^2 - C_{R_1}^2\right). \tag{10a}$$

Aus dieser Formel können wir sogleich übersehen, wie der Meßkondensator bei größerer Leitfähigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeit wirkt. Wir nehmen an, die beiden Hauptwiderstände R_1 und R_2 seien einander gleich und gleich R. Den Widerstand des Meßkondensators nennen wir $W = p \cdot R$ (vgl. Fig. 9).

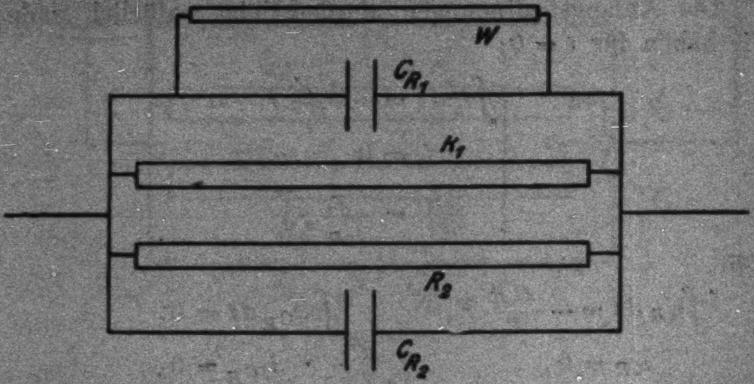


Fig. 9

Dann ist also:

$$\left\{\begin{aligned} R_1 &= \frac{R \cdot W}{R + W} = R \cdot \frac{p}{1+p} \\ R_2 &= R. \end{aligned}\right. \tag{11}$$

Gegeben sei jetzt die Kapazität des zu messenden Kondensators C_{R_1}. Wir fragen nach der Größe des Vergleichskondensators $C_{R_2} = q \cdot C_{R_1}$. Wir erhalten sofort aus Gleichung (10a):

$$q = \sqrt{1 + \frac{LC}{R^2 C_{R_1}^2} \, \frac{2p+1}{p^2}}\,.$$

In unseren Beispielen S. 854—855 berechnet sich:

$$C_{R_1} = \frac{81 \cdot \Phi \cdot h}{4a} = 203 \text{ cm}$$

und wir finden:

$$q = \sqrt{1 + 14{,}1 \frac{2p+1}{p^2}}\,.$$

Ist, wie im Falle des Beispiels 4, $p = 14{,}6$, so wird $q = 1{,}73$, also $C_{R_2} = 352$ cm. Ist dagegen, wie in Beispiel 3, $p = 24$, so wird $q = 1{,}48$ und mithin $C_{R_2} = 301$ cm. Man sieht, daß der Unterschied zwischen C_{R_1} und C_{R_2} sehr beträchtlich sein kann. Die berechneten Werte stimmen vorzüglich mit den beobachteten Werten überein. Da die Methode sehr empfindlich auf kleine Widerstandsänderungen ist, sind diese Widerstandsänderungen die Hauptfehlerquellen in den Kapazitätsmessungen.

Wir betrachten jetzt den Fall, daß sich R_1, C_{R_1} und C_{R_2} um kleine Beträge ändern. Die Änderungen von R_1 und C_{R_1} werden kompensiert durch die Änderungen von C_{R_2}. Den Zusammenhang erhalten wir durch Differentiation der Gleichung (10a), indem wir R_2 konstant halten. Wir erhalten dann, indem wir W groß gegen R_1 annehmen, und $R_1 = \frac{R W}{R + W}$ setzen:

$$(12)\quad \begin{cases} \dfrac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}} = \dfrac{C^2_{R_2}}{C^2_{R_1}} \, \dfrac{\Delta C_{R_2}}{C_{R_2}} + \dfrac{L C}{R_1^2 C^2_{R_1}} \, \dfrac{\Delta R_1}{R_1} \\ \phantom{\dfrac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}}} = \dfrac{C^2_{R_2}}{C^2_{R_1}} \, \dfrac{\Delta C_{R_2}}{C_{R_2}} + \dfrac{L C}{R^2 C^2_{R_1} \cdot p} \, \dfrac{\Delta W}{W}. \end{cases}$$

Dabei wird R konstant gehalten. Wir können den Anteil $\left(\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}}\right)_W$, der von Widerstandsänderungen herrührt, auch schreiben

$$(13)\quad \left(\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}}\right)_W = \frac{L C p}{W^2 C^2_{R_1}} \, \frac{\Delta W}{W}.$$

Bedenken wir nun, daß sich schreiben läßt:

$$W = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{a}{q} \quad \text{und:} \quad C_R = \varepsilon \frac{q}{4 \pi a},$$

wenn wir ein homogenes Feld im Meßkondensator voraussetzen und bezeichnen:

λ = Leitfähigkeit,
ε = Dielektrizitätskonstante,
a = Abstand der beiden Elektroden,
q = Querschnitt der beiden Elektroden,

so können wir auch setzen:

$$(13\text{a})\quad \left(\frac{\Delta C_R}{C_R}\right)_W = \frac{L C p (4 \pi \lambda)^2}{\varepsilon^2} \, \frac{\Delta W}{W}.$$

Jetzt sehen wir, daß der Wert $\left(\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}}\right)_W$ vor allem von L und C abhängt, dagegen nicht direkt von der Wahl von C_{R_1}, und man erkennt die Schwierigkeit, den Anteil $\left(\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}}\right)_W$ in der Kapazitätsänderung zu unterdrücken. Wir werden nämlich in den weiter unten folgenden Ausführungen sehen, daß sowohl der Widerstand der Anordnung, der durch die Wahl von p festgelegt wird, als auch die Kapazität C gewissen Anforderungen genügen muß, damit bei hohen Funkenspannungen auch hohe Spannungen am Meßkondensator auftreten, es darf das Dekrement $\delta = R\sqrt{\frac{C}{L}}$ nicht zu kleine Werte annehmen. Am besten läßt sich noch die Selbstinduktion variieren, die wir nach Formel (13a) möglichst klein wählen. Daß bei Verkleinerung der Selbstinduktion das Dekrement steigt, ist für die Maximalspannung am Meßkondensator nur von Vorteil. Wir erreichen eine Grenze in der Verkleinerung der Selbstinduktion höchstens dadurch, daß die Dauer der Stromstöße so klein werden kann, daß die Methode unsicher wird.

Am Schluß dieses Abschnittes wollen wir noch die Größenordnung des Einflusses der Widerstandsänderungen bei unseren Messungen III und IV abschätzen. In Reihe I hatten wir die Selbstinduktion so klein gewählt, daß ein Widerstandseffekt nicht auftrat. Hier stimmte auch der gemessene Wert des Vergleichskondensators mit dem berechneten Wert des Meßkondensators überein (es ist C_{R_2} gemessen = 210 cm, C_{R_1} berechnet = 208 cm).

Wir erhalten für Reihe III

$$\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}} = 2{,}2\,\frac{\Delta C_{R_2}}{C_{R_2}} + 0{,}6\,\frac{\Delta W}{W},$$

für Reihe IV

$$\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}} = 3{,}0\,\frac{\Delta C_{R_2}}{C_{R_2}} + 1{,}0\,\frac{\Delta W}{W},$$

und schließlich für Reihe I

$$\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}} = 1{,}0\,\frac{\Delta C_{R_2}}{C_{R_2}} + 0{,}09\,\frac{\Delta W}{W}.$$

Wir erkennen, daß für den Fall III und IV der Widerstandseffekt sehr stark hervortritt. Nehmen wir als Ergebnis der Reihe I an, daß $\frac{\Delta C_{R_1}}{C_{R_1}} < 0{,}01$ gesetzt werden kann, so können wir aus Reihe III und IV größenordnungsmäßig die bei hohen Feldstärken auftretenden Werte $\frac{\Delta W}{W}$ berechnen. Wir finden so $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)_{\mathrm{III}} \approx 3\,{}^0/_0$, $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)_{\mathrm{IV}} \approx 9\,{}^0/_0$. Diese Werte entsprechen durchaus den Werten, die von M. Wien[1]) experimentell gefunden worden sind. Natürlich können diese Werte nur größenordnungsmäßig mit den Werten von M. Wien übereinstimmen.

2. Strom- und Spannungsverlauf im Meßkondensator

Wir wollen jetzt in der im vorigen Abschnitt angegebenen Weise den Stromverlauf im einzelnen diskutieren, denn die Kenntnis des Stromverlaufes im einzelnen ist notwendig, um den Spannungsverlauf an der Kapazität, die auftretende Maximalspannung und die noch zu definierende wirksame mittlere Spannung angeben zu können. Es ist von vornherein nicht sicher, ob tatsächlich bei einem so komplizierten Strom- und Spannungsverlauf sich die zeitweise an der Kapazität liegende hohe Spannung in ähnlicher Weise bemerkbar macht wie eine kontinuierlich angelegte Gleichspannung. Zur besseren Übersicht über die Verhältnisse dient die folgende Rechnung. Als Differentialgleichung des Hauptschwingungskreises hatten wir schon aufgestellt die Gleichungen:

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{d^2 i_R}{dt^2} + \dfrac{1}{RC_R}\dfrac{d i_R}{dt} + \dfrac{1}{L}\left(\dfrac{1}{C} + \dfrac{1}{C_R}\right) i_R + \dfrac{1}{LCRC_R}\displaystyle\int i_R\, dt = 0\,, \\[2ex] \dfrac{d^2 i_1}{dt^2} + \dfrac{1}{RC_R}\dfrac{d i_1}{dt} + \dfrac{1}{L}\left(\dfrac{1}{C} + \dfrac{1}{C_R}\right) i_1 + \dfrac{1}{LCRC_R}\displaystyle\int i_1\, dt = 0\,, \end{cases}$$

indem wir die Rückwirkung des aperiodischen Empfangskreises vernachlässigten. Die allgemeine Lösung dieser Gleichungen ergibt

$$(2)\quad \begin{cases} i_R = K_1 e^{\alpha_1 t} + K_2 e^{\alpha_2 t} + K_3 e^{\alpha_3 t}, \\ i_1 = C_1 e^{\alpha_1 t} + C_2 e^{\alpha_2 t} + C_3 e^{\alpha_3 t} \end{cases}$$

mit den Werten α_1, α_2, α_3 als Lösungen der Gleichung

---

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 327. 1927.

$$\text{(2a)}\qquad \alpha^3 + \frac{\alpha^2}{R C_R} + \frac{1}{L}\left(\frac{1}{C} + \frac{1}{C_R}\right)\alpha + \frac{1}{L C R C_R} = 0$$

und den Konstanten, die sich aus den Anfangsbedingungen ergeben:

$$\text{(3)}\quad \left\{\begin{array}{ll} t = 0: \int i\,dt = -VC: & \frac{C_1}{\alpha_1} + \frac{C_2}{\alpha_2} + \frac{C_3}{\alpha_3} = -VC, \\ \qquad i = 0, & C_1 + C_2 + C_3 = 0, \\ \qquad \frac{di}{dt} = +\frac{V}{L}, & C_1\alpha_1 + C_2\alpha_2 + C_3\alpha_3 = +\frac{V}{L}. \end{array}\right.$$

Dabei gilt für die Konstanten K_1, K_2 und K_3:

$$\text{(4)}\quad K_1 = \frac{C_1}{1 + \alpha_1 R C_R}, \quad K_2 = \frac{C_2}{1 + \alpha_2 R C_R}, \quad K_3 = \frac{C_3}{1 + \alpha_3 R C_R}.$$

Man sieht, daß diese Gleichungen außerordentlich kompliziert werden. Wir beschränken uns darum auf den Fall, daß $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ wird. Dann wechselt der Strom sein Vorzeichen während der Entladung nicht. Nach Ausführung der Grenzübergänge erhalten wir dann schließlich

$$\text{(5)}\quad \left\{\begin{array}{l} i_1 = \frac{8}{9}\,\frac{V}{R}\,\frac{t}{3 R C_R}\left(1 + \frac{t}{3 R C_R}\right) e^{-\frac{t}{3 R C_R}}, \\ i_R = \frac{4}{3}\,\frac{V}{R}\left(\frac{t}{3 R C_R}\right)^2 e^{-\frac{t}{3 R C_R}}, \end{array}\right.$$

was wir auch schreiben können, indem wir setzen: $\frac{t}{3 R C_R} = x$.

$$\text{(5a)}\quad \left\{\begin{array}{l} i_1 = \frac{8}{9}\,\frac{V}{R}\,x(1 + x)e^{-x}, \\ i_R = \frac{4}{3}\,\frac{V}{R}\,x^2 e^{-x}, \end{array}\right.$$

mit den Nebenbedingungen: $\frac{C_R}{C} = \frac{1}{8}$, $\frac{R^2 C_R}{L} = \frac{8}{27}$.

Wir können jetzt den Strom zerlegen und wir sehen, daß sich der Gesamtstrom zusammensetzt

1. aus dem Strom im Widerstand: $i_R = \frac{4}{3}\,\frac{V}{R}\,x^2 e^{-x}$,
2. aus dem Strom in der Kapazität: $i_{C_R} = \frac{4}{9}\,\frac{V}{R}\,x(2 - x)e^{-x}$.

Die Ströme i_1 und i_R erreichen ein Maximum, um dann dem Wert Null zuzustreben. Die Ströme sind in Fig. 10 aufgezeichnet. Man sieht daraus, daß der Strom i_{C_R} sein Vorzeichen wechselt. Die Maximalspannung am Widerstand beträgt demnach: $V_{\max} = \frac{16}{3} e^{-2} V = 0{,}72\, V$.

Aus der Fig. 10 ist auch zu ersehen, daß die mittlere an der Kapazität C_R liegende Spannung jedenfalls größenordnungsmäßig nicht von der Funkenspannung verschieden sein kann.

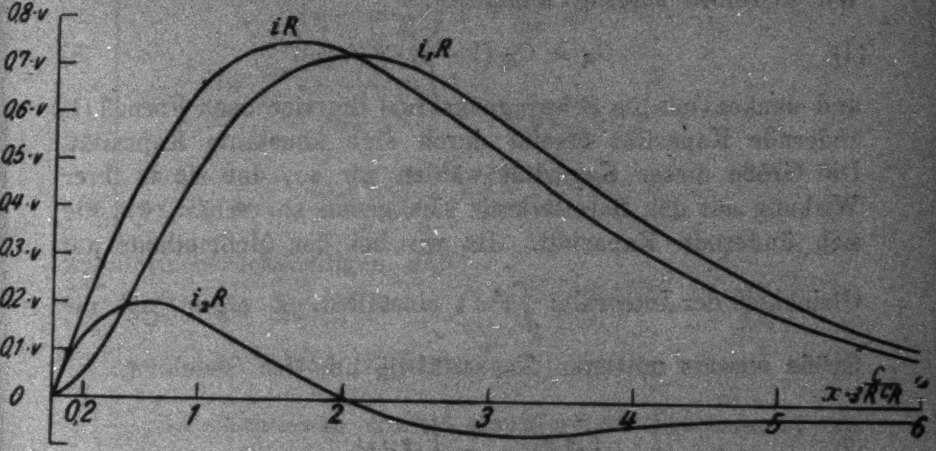


Fig. 10

3. Die wirksame „mittlere Spannung“

Bei den Kapazitätsmessungen bei verschiedenen Feldstärken wurde nun nur die Funkenstrecke im Schwingungskreis geändert. Die Änderung der Feldstärke war also völlig eindeutig durch die Änderung des Funkenpotentials gegeben. Indessen war der Absolutwert der Feldstärke bei ein und derselben Funkenlänge nicht konstant, sondern zeitlich in der Weise der Fig. 10 veränderlich.

Debyes Aussagen über das Verhalten von Dipolflüssigkeiten in starken elektrischen Feldern beziehen sich aber auf den Fall, daß das Dielektrikum in einem konstanten elektrischen Feld sich befindet. Da wir es dagegen mit einem zeitlich wechselnden Feld zu tun haben, müssen wir jetzt nach dem „mittleren“ Feld, das einem von außen angelegten konstanten Feld entspricht, fragen. Diese „mittlere Feldstärke“ braucht jedoch nur größenordnungsmäßig bekannt zu sein. Daß ein solches Feld abzuleiten ist, hat zur Voraussetzung, daß die Zeiten, die die Dipole zu ihrer mittleren Einstellung im Felde brauchen, immer noch klein sind gegen die Zeiten, in denen die Kondensatorentladung abläuft. Das ist bei unseren Messungen auch durchaus der Fall. Der Wert der mittleren Spannung, den wir jetzt definieren wollen, hängt naturgemäß davon ab, wie die Kapazität sich mit der angelegten Feldstärke ändert. Wir schreiben zunächst allgemein:

$$C_R = C_{R_0}\left(1 - \alpha \cdot F(i, i_R)\right) \tag{1}$$

und denken uns im Schwingungskreis die sich nach Formel (1) ändernde Kapazität ersetzt durch eine konstante Kapazität. Die Größe dieser Kapazität wählen wir so, daß sie in ihrer Wirkung auf den Baretterkreis sich genau so verhält, wie die sich ändernde Kapazität. Da wir bei der Meßmethode auf Gleichheit der Integrale: $\int\limits_0^\infty i^2 dt$ einstellen, so ergibt sich die Größe unserer mittleren Kapazität $\overline{C_R}$ aus der Gleichung:

$$\int\limits_0^\infty i^2 dt /_{\overline{C_R}} = \int\limits_0^\infty i^2 dt /_{C_R}. \tag{2}$$

Es kommt also darauf an, den Stromeffekt im Schwingungskreis mit einer sich ändernden Kapazität zu berechnen.

Die Differentialgleichung für unseren Stromkreis lautet allgemein:

$$\begin{cases} L\dfrac{di}{dt} + R \cdot i_R + \dfrac{1}{C}\displaystyle\int i\,dt = 0, \\ R \cdot i_R = \displaystyle\int \dfrac{i_{C_R}}{C_R} dt, \end{cases} \tag{3}$$

und ferner ist

$$i = i_R + i_{C_R}. \tag{4}$$

Wir gewinnen nun leicht als Differentialgleichung für i:

$$\begin{cases} \dfrac{d^2 i}{dt^2} + \dfrac{1}{R C_{R_0}} \dfrac{di}{dt} + \dfrac{1}{L}\left(\dfrac{1}{C} + \dfrac{1}{C_{R_0}}\right) i + \dfrac{1}{R C_{R_0} L C}\displaystyle\int i\,dt \\ \qquad = - \alpha \dfrac{R}{L} F \cdot \dfrac{di_R}{dt}. \end{cases} \tag{5}$$

Multiplizieren wir jetzt diese Gleichung einmal mit i und einmal mit di/dt und integrieren die beiden Gleichungen von Null bis Unendlich, dann erhalten wir:

$$(6)\quad\left\{\begin{aligned} &-\int_0^\infty\left(\frac{di}{dt}\right)^2 dt+\frac{1}{L}\left(\frac{1}{C}+\frac{1}{C_{R_0}}\right)\int_0^\infty i^2\,dt-\frac{V^2 C}{2RLC_{R_0}}\\ &\qquad\qquad=-\alpha\frac{R}{L}\int_0^\infty F\cdot i\,\frac{di_R}{dt}\,dt,\\ &-\frac{1}{2}\,\frac{V^2}{L^2}+\frac{1}{RC_{R_0}}\int_0^\infty\left(\frac{di}{dt}\right)^2 dt-\frac{1}{RC_{R_0}LC}\int_0^\infty i^2\,dt\\ &\qquad\qquad=-\alpha\frac{R}{L}\int_0^\infty F\frac{di}{dt}\,\frac{di_R}{dt}\,dt,\end{aligned}\right.$$

wenn wir berücksichtigen, daß

$$[i]_0^\infty=0,\quad [(i\,dt)^2]_0^\infty=-V^2C^2,\quad \left[\left(\frac{di}{dt}\right)^2\right]_0^\infty=-\frac{V^2}{L^2}.$$

Aus den beiden Gleichungen (6) können wir die Größe $\int_0^\infty\left(\frac{di}{dt}\right)^2 dt$ eliminieren und es resultiert zur Bestimmung von $\int_0^\infty i^2\,dt$:

$$(7\text{a})\quad\left\{\begin{aligned} \int_0^\infty i^2\,dt &= \frac{V^2C}{2R}\left(1+\frac{R^2C_{R_0}^2}{LC}\right)\\ &\qquad -\alpha RC_{R_0}\int_0^\infty F\cdot\left(i+RC_{R_0}\frac{di}{dt}\right)\frac{di_R}{dt}\,dt\end{aligned}\right.$$

oder unter Vernachlässigung von Gliedern zweiter Ordnung in α

$$(7\text{b})\quad\left\{\begin{aligned} &\int_0^\infty i^2\,dt=\frac{V^2C}{2R}\left(1+\frac{R^2C_{R_0}^2}{LC}\right)\\ &-\alpha RC_{R_0}\int_0^\infty\left(i_R+2RC_{R_0}\frac{di_R}{dt}+(RC_{R_0})^2\frac{d^2i_R}{dt^2}\right)\cdot F\cdot\frac{di_R}{dt}\,dt.\end{aligned}\right.$$

Nach **Debye** setzen wir jetzt:

$$C_R=C_{R_0}\left(1-\alpha(i_R\cdot R)^2\right)=C_{R_0}\left(1-\alpha V_t^2\right)$$

$$F=i_R^2R^2$$

so daß wir erhalten:

$$(8)\quad \left\{\begin{aligned} \int_0^\infty i^2\,dt = {} & \frac{V^2 C}{2R}\left(1+\frac{R^2 C_{R_0}^2}{LC}\right) \\ & -\alpha R^3 C_{R_0}\int_0^\infty i_R^2\left(i_R + 2RC_{R_0}\frac{di_R}{dt} + (RC_{R_0})^2\frac{d^2 i_R}{dt^2}\right)\frac{di_R}{dt}\,dt\,. \end{aligned}\right.$$

Die Berechnung des Integrals

$$K = \int_0^\infty i_R^2\left(i_R + 2RC_{R_0}\frac{di_R}{dt} + (RC_{R_0})^2\frac{d^2 i_R}{dt^2}\right)\frac{di_R}{dt}\,dt$$

ist für den allgemeinen Fall (Formel 2 des Abschnitts II, 2) sehr kompliziert. Wir beschränken uns daher auch hier wieder auf den soeben betrachteten Spezialfall (Formel 5, Abschnitt II, 2).

Wir erhalten dann nach Ausführung der Integrale:

$$K = \frac{2\cdot 5}{3^5}\,\frac{V^4}{R^4}\,.$$

Wenn man bedenkt, daß für unseren Spezialfall

$$\delta_{0R_0}^2 = R^2\frac{C_{R_0}}{L} = \frac{8}{27}$$

ist, erhält man schließlich:

$$(9)\qquad \int_0^\infty i^2\,dt = \frac{V^2 C}{2R}\left[1+\frac{R^2 C_{R_0}^2}{LC}\left(1-\frac{5}{18}\alpha V^2\right)\right].$$

Dagegen hatten wir:

$$(10)\qquad \int_0^\infty i^2\,dt = \frac{V^2 C}{2R}\left(1+\frac{R^2\overline{C_R^2}}{LC}\right)$$

bei konstanter Kapazität. Sollen die Stromeffekte bei konstanter und variabler Kapazität einander gleich sein, so müssen wir uns also die variable Kapazität ersetzt denken durch eine konstante, die sich berechnet:

$$\overline{C_R^2} = C_{R_0}^2\left(1-\frac{5}{18}\alpha V^2\right)$$

also

$$\overline{C_R} = C_{R_0}\left\{1-\alpha\left(\frac{\sqrt{5}}{6}V\right)^2\right\}$$

oder durch eine nach Gleichung (1) variable Kapazität, an die von außen die Gleichspannung

$$\bar{V} = \frac{\sqrt{5}}{6} V = 0{,}37\ V$$

angelegt ist. Damit haben wir den Mittelwert unserer Spannung berechnet. Dieser Mittelwert, der hier nur für den speziellen Fall des Dekrements $\delta = \frac{8}{8\sqrt{8}}$ berechnet worden ist, steigt ebenso wie der Wert der Maximalspannung mit wachsendem Dekrement. Im allgemeinen wurde mit größerem Dekrement, aber meistens ungefähr mit dem Verhältnis $\frac{C_R}{C} = \frac{1}{8}$ gearbeitet, indem die Selbstinduktion möglichst reduziert wurde, vgl. z. B. die vorhergehenden Messungen. Da es, wie gesagt, überhaupt nur auf die Größenordnung der mittleren Spannung ankommt, genügt diese Überschlagsrechnung vollkommen, besonders weil die Maximalspannung stets durch Funkenüberschlag einer zum Widerstand parallel geschalteten Funkenstrecke gemessen wurde. Wenn auch mitunter das Verhältnis C_R/C vergrößert wurde, so konnte doch immer mit einer mittleren Spannung von mindestens $^1/_8$ Funkenspannung gerechnet werden.

III. Versuchsergebnisse

1. Vergleich der bisherigen Methoden mit der neuen Methode

Die Vorteile unserer neuen Methode bestehen darin, daß einmal auch Flüssigkeiten mit sehr gutem Leitvermögen und sehr hoher Dielektrizitätskonstanten (Wasser, Alkohol, Glyzerin) untersucht werden können, und zwar, was als ein zweiter sehr großer Vorteil anzusehen ist, bei Feldstärken bis zum Durchschlag, d. h. bis zu einigen hunderttausend Volt pro Zentimeter. Allerdings unterscheidet sich unsere Methode von der bisherigen alten Schwebungsmethode (Ratnowsky, Herweg, Herweg und Pötzsch) dadurch, daß gleichzeitig die an die Kapazität angelegte hohe Spannung durch ihren Einfluß auf den Stromverlauf im Schwingungskreis mit dem eigentlichen Meßstrom verknüpft war, während hingegen die früheren Autoren ihren Meßstrom von der angelegten Gleichspannung wohl unterschieden. Solange aber die Dauer der Schwingungsvorgänge in unserer Methode groß gegen die „Relaxationszeiten" der Dipolbewegung sind, können wir hier keinen prinzipiellen Unterschied gegen die früheren Messungen erblicken.

Natürlich ist bei den Messungen nach unserer Methode darauf zu achten, daß man nicht im Gebiete anomaler Dispersion arbeitet, d. h. bei ganz kurzen Zeiten der Kondensatorentladung, jedoch sind diese Zeiten im allgemeinen so kurz, daß sie mit unserer Methode nur in sehr vereinzelten Fällen erreicht werden können (z. B. bei Glyzerin bei tiefen Temperaturen).

2. Die Versuchsergebnisse und die Dipoltheorie von P. Debye

Alle Versuche wurden in der in Abschnitt I, 2 beschriebenen Weise ausgeführt, und zwar insbesondere mit Wasser, Glyzerin und schließlich Äthyläther. Bei allen war das Resultat das, daß mit wachsender Spannung bis mindestens etwa 300000 Volt pro Zentimeter Maximalspannung eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten mit der Feldstärke nicht beobachtet werden konnte. Dabei hätten sich Änderungen von etwa 5 Promille noch bemerkbar machen müssen.

Wie die Theorie sich zu diesem Ergebnis stellt, läßt sich schwer übersehen. Man kann nach Formeln von Debye ganz grob die zu erwartenden Effekte abschätzen, allerdings scheint es wohl unmöglich zu sein, Assoziationserscheinungen bei einer solchen Abschätzung zu berücksichtigen.

Nach Debye besteht zwischen der elektrischen Feldstärke E und der dielektrischen Verschiebung D bei großen Feldstärken als erste Annäherung die Beziehung¹)

$$(1) \quad D = E + 4\pi \frac{N\gamma}{1 - \frac{4\pi}{3} N\gamma} E + 4\pi \frac{N(\Theta_1 + \Theta_2 - \Theta_3)}{\left(1 - \frac{4\pi}{3} N\gamma\right)^4} E^3 .$$

Wird jetzt die angelegte Feldstärke so langsam abgeändert, daß die Dipole in ihrer mittleren Einstellung unmittelbar den Feldänderungen zu folgen vermögen, d. h. wenn die Zeit, während der eine merkliche Feldänderung eintritt, immer noch groß gegen die „Relaxationszeiten"²) der Dipole sind, so erhält man:

---

1) P. Debye, Handb. d. Radiologie 6. S. 780. Formel (182).

2) a. a. O. S. 646.

$$(2)\quad \delta = \frac{\partial D}{\partial E} = 1 + 4\pi\left(\frac{N\gamma}{1-\frac{4\pi}{3}N\gamma} + \frac{3N(\Theta_1+\Theta_2-\Theta_3)}{\left(1-\frac{4\pi}{3}N\gamma\right)^4}E^2\right).$$

In diesen Formeln ist

N = Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter,
γ = molekulare Polarisierbarkeit,

während die Größen Θ_1, Θ_2 und Θ_3 Abkürzungen bedeuten.[1] Θ_1 und Θ_2 werden sogleich angegeben werden, für Θ_3 ergibt sich:

$$(3)\quad \Theta_3 = \frac{1}{45}\frac{\mu^4}{k^3T^3}$$

mit den Bezeichnungen

μ = Dipolmoment,
k = Boltzmannsche Konstante,
T = absolute Temperatur.

Die Summe $\Theta_1 + \Theta_2$ können wir abschätzen, indem wir Beobachtungen des Kerreffekts heranziehen.[2] Die Abschätzung erfolgt nach Debye[3] aus der Formel:

$$(4)\quad \left(\frac{n_p-n_s}{n_0}\right) = \frac{(n_0^2-1)(n_0^2+2)}{2n_0^2}\,\frac{\Theta_1+\Theta_2}{\gamma_0}\left(\frac{\delta_0+2}{3}\right)^2\frac{E^2}{2} = K_s E^2.$$

In Formel (4) bedeuten[4]:

n_p = Brechungsindex, wenn Schwingungsrichtung parallel zur Richtung des statischen Feldes ist,
n_s = Brechungsindex, wenn die Schwingungsrichtung senkrecht zur Richtung des statischen Feldes ist,
n_0 = Brechungsindex ohne elektrisches Feld, und γ_0 ist gegeben durch die Beziehung:

$$(5)\quad \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} = \frac{4\pi}{3}N\gamma_0.$$

Indem wir den Wert der Dielektrizitätskonstanten

$$(6)\quad \delta_0 = 1 + 4\pi\frac{N\gamma}{1-\frac{4\pi}{3}N\gamma}$$

einführen, können wir auch schreiben

---

[1] a. a. O. S. 779 (180).

[2] a. a. O. S. 775 u. 781. Betreffs der Bedeutung von Θ_1 und Θ_2 vgl. P. Debye.

[3] a. a. O. S. 768 (173).

[4] In der Beziehungsweise schließen wir uns hier an P. Debye an.

$$\delta = \delta_0 + \frac{4\pi}{27}(\delta_0 + 2)^4 N(\Theta_1 + \Theta_2 - \Theta_3) E^2. \tag{7}$$

Die Werte $\Theta_1 + \Theta_2$ und Θ_3 ergeben sich dabei aus (4) und (3). Mit der Formel (5) ergibt sich für $\overline{\Theta}_1 + \overline{\Theta}_2$:

$$\Theta_1 + \Theta_2 \approx \frac{27 n_0^2 \cdot K_e}{\pi N (n_0^2 + 2)^2 (\delta_0 + 2)^2}. \tag{8}$$

so daß wir schließlich erhalten:

$$\delta = \delta_0 + \left[\frac{4 K_e n_0^2 (\delta_0 + 2)^2}{(n_0^2 + 2)^2} - \frac{4\pi N (\delta_0 + 2)^4 \mu^4}{27 \cdot 45 \cdot k^3 T^3}\right] E^2. \tag{9}$$

Zur Berechnung des Effektes benötigen wir also noch den Wert des Dipolmomentes μ. Da das Dipolmoment in der 4. Potenz eingeht, ist eine einigermaßen genaue Kenntnis von μ notwendig. Die Dipoltheorie muß vor allem den Unterschied zwischen dem Quadrat des optischen Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstanten erklären. Wenn auch der Brechungsexponent auf unendlich große Wellen extrapoliert werden muß, um aus dem Unterschied von ε und μ^2 auf das Dipolmoment schließen zu können, so scheint doch für unsere Zwecke diese Berechnungsart noch die zuverlässigste zu sein.[1] Wir berechnen also μ aus

$$\frac{\delta_0 - 1}{\delta_0 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\gamma_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \tag{10}$$

mit Hilfe der Gleichung (5) zu

$$\mu = 3\sqrt{\frac{\delta_0 - n^2}{(\delta_0 + 2)(n^2 + 2)} \frac{3kT}{4\pi N}}, \tag{11}$$

und damit erhalten wir schließlich:

$$\delta = \delta_0 + \left\{4 K_e \frac{(\delta_0 + 2)^2 n_0^2}{(n_0^2 + 2)^2} - \frac{3(\delta_0 + 2)^2 (\delta_0 - n_0^2)^2}{20\pi N k T (n_0^2 + 2)^2}\right\} E^2 \tag{12a}$$

und

$$\frac{\delta - \delta_0}{\delta_0} = \frac{(\delta_0 + 2)^2}{\delta_0 (n_0^2 + 2)^2} \left\{4 K_e n_0^2 - \frac{3(\delta_0 - n_0^2)^2}{20\pi N k T}\right\} E^2. \tag{12b}$$

Aus der Endformel[2]) sehen wir, daß zur Berechnung des

---

[1] Diese Berechnungsart liefert übrigens Werte für die Dipolmomente, die im allgemeinen beträchtlich kleiner sind als die auf andere Weise berechneten, so daß der berechnete Effekt jedenfalls nicht größer wird, als er nach der Theorie zu erwarten wäre.

[2] Man kann leicht zeigen, daß durch die hohen Felder etwa hervorgerufene Temperatureffekte selbst bei sehr hohen Feldstärken noch keine Rolle spielen, die die Gültigkeit der Formel beeinträchtigen könnten [vgl. etwa J. Herweg, a. a. O. S. 7. Formel (4)].

Effektes eine sehr exakte Kenntnis des Wertes n_0^2 nicht notwendig ist, besonders wenn δ_0 sehr groß ist. Nehmen wir an, daß Assoziationserscheinungen vorhanden seien, so würde sich das in der Formel (12b) dadurch bemerkbar machen, daß der Wert von N kleiner wird: Assoziationserscheinungen würden also im wesentlichen eine Vergrößerung des zu erwartenden Effektes geben. Unsere Endformel liefert also auch in dieser Hinsicht einen Minimalwert.

Wir wollen die Berechnung des Effektes zunächst für Wasser durchführen. Hier haben wir

$$\begin{aligned} \delta_0 &= 80{,}6, \\ n_0 &= 1{,}3, \\ K_e &= 17{,}6 \cdot 10^{-12}\ ^{1)}, \\ T &= 291, \\ k &= 1{,}35 \cdot 10^{-16}, \\ N &= 6{,}06 \cdot 10^{23}/18 = 3{,}4 \cdot 10^{22}. \end{aligned}$$

Zur Bestimmung von n_0 diente die Kurve Fig. 11, die im sichtbaren die Dispersionskurve des Wassers angibt. Man sieht, daß der Wert $n_0 = 1{,}3$ sich ziemlich sicher daraus angeben läßt.[2]) Mit diesen Daten erhalten wir für Wasser[3]) für $E = 100000$ V/cm:

$$\mu = 0{,}80 \cdot 10^{-18}$$

und damit:

$$\frac{\delta - \delta_0}{\delta_0} = 0{,}139 = 13{,}9 \text{ Proz.}$$

Der Einfluß der Glieder, die die Kerrkonstante enthalten, wird hier außerordentlich klein, er ist größenordnungsmäßig etwa 1 Tausendstel des gesamten Effekts.

Für Glyzerin erhalten wir den Wert

$$\frac{\delta - \delta_0}{\delta_0} = 0{,}178 \simeq 18 \text{ Proz.}$$

Es zeigt sich also, daß der nach unserer groben Abschätzung gemäß der Theorie zu erwartende Effekt sich in den Messungen unbedingt hätte bemerkbar machen müssen. Messungen am Äthyläther ergaben ebenfalls keinen Effekt, wie auch

---

1) Übernommen aus P. Debye, a. a. O. S. 770.

2) Extrapolation von n_0 aus einer Dispersionsformel liefert denselben Wert (vgl. etwa: E. Flatow, Ann. d. Phys. 12. S. 93. 1903).

3) Der von Debye angegebene Wert für das Dipolmoment der Wassermoleküle ist wesentlich größer als unserer: $\mu = 1{,}87 \cdot 10^{-18}$ (nach Messungen von M. Jona am Wasserdampf, Phys. Ztschr. 20. S. 19. 1919).

nach der Theorie zu erwarten ist, da bei Äther der Effekt außerordentlich klein ist und innerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegt. Daher ließ sich ein Anschluß an die Herwegschen Messungen auch nicht bewerkstelligen. Jedenfalls sehen wir, daß eine unmittelbare Erklärungsmöglichkeit der Beobachtungen nach Debyes Theorie nicht besteht.[1] Wie die

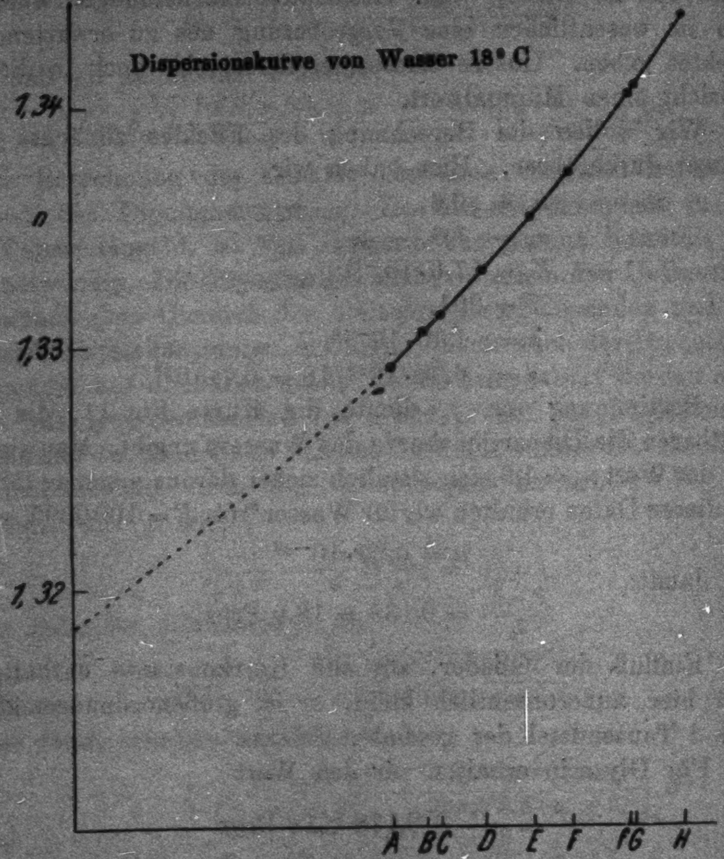


Fig. 11

---

[1] Vor kurzem hat H. Sack, Phys. Ztschr. 28. S. 199. 1927, die Änderung der Dielektrizitätskonstanten für verdünnte Lösungen berechnet. Er geht dabei von der Annahme aus, daß die Ionen als Zentren starker elektrischer Ladungen die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels nach den Debyeschen Formeln beeinflussen. Seine Berechnung des Dipolmomentes ist der unsrigen ganz analog. Er findet eine

Versuche auf Grund der Dipoltheorie Debyes theoretisch zu deuten wären, ließe sich vielleicht durch eine gründliche theoretische Untersuchung besonders der Assoziationserscheinungen und der Art, wie die Dipole sich zusammenschließen, diskutieren. Selbstverständlich kann bei höheren Feldstärken der Debyesche Effekt sehr wohl noch eintreten.

3. Die neuesten Versuche

Um zu entscheiden, ob der Debyesche Effekt in geringem Maße doch vorhanden ist, muß man also entweder die Meßgenauigkeit steigern oder man muß versuchen zu noch höheren „mittleren" Feldstärken zu gelangen.[1]

Zusammen mit Hrn. Dr. Deubner sind in dieser Richtung Versuche angestellt worden.[2] Die dabei benutzte Methode war kurz die folgende: In einem Thomsonschen Schwingungskreis, der mit Stoßerregung angeregt wurde, befand sich als Kapazität ein Versuchskondensator, wie er in Fig. 5 abgebildet ist. Das Schaltschema ist in Fig. 12 angegeben. Kreis I ist in bekannter Weise der Stoßkreis, Kreis II der Hauptkreis,

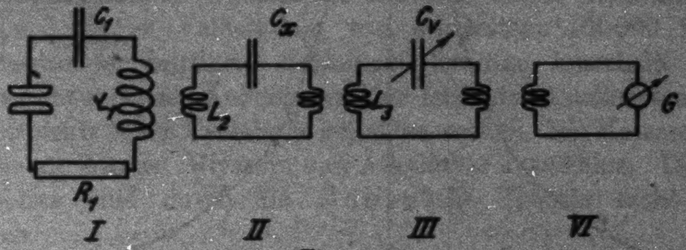


Fig. 12

Übereinstimmung seiner Messungen mit den nach den Debyeschen Formeln berechneten Werten. Seine Bestätigung der Theorie durch das Experiment kann aber nicht als unbedingt gesichert angesehen werden, da neuere Messungen der Dielektrizitätskonstanten verdünnter Lösungen (vgl. z. B. Skancke u. Schreiner, Phys. Ztschr. 28. S. 603. 1927; A. Deubner, Ann. d. Phys. 84. S. 429. 1927) zum Teil wesentlich geringere Erniedrigungen der Dielektrizitätskonstanten ergeben haben.

[1] Es ist zu erwarten, daß sich die Meßgenauigkeit der Methode nach neueren Versuchen noch erheblich steigern läßt.

[2] Die Ausführung dieser Methode erfolgte auf einen Vorschlag von Hrn. M. Wien, Jena. Die bisherigen hier angeführten Messungen nach dieser Methode hatten vor allem auch das Ziel, die oben angegebenen Resultate zu stützen.

Kreis III der Meßkreis und Kreis IV der Indikatorkreis. Nun wurde in der üblichen Weise die Resonanzkurve mit Bolometer aufgenommen, und zwar für verschiedene Funkenspannungen im Stoßkreis. Die Ergebnisse sind in der folgenden Fig. 18, die sich auf Messungen an Glyzerin bezieht, wiedergegeben. Als Abszissen sind die Werte der Kapazität C_v eingetragen. Als Ordinaten sind die Galvanometerausschläge eingetragen, und zwar geben die Kreise die Beobachtungen bei 5 mm Funkenstrecke im Stoßkreis, die Punkte die Beobachtungen bei 11 mm Funkenstrecke wieder. Dabei wurden die bei 11 mm Funkenstrecke beobachteten Werte im Verhältnis der Quadrate der Funkenspannungen verkleinert eingezeichnet.[1] Die maximale Feldstärke im Kondensator betrug bei einer Funkenlänge von 11 mm etwa 250000 Volt pro Zentimeter. Man sieht aus dem Abszissenwert des Maximums der Resonanzkurve, daß auch hier eine Abhängigkeit der Dielektrizitäts-

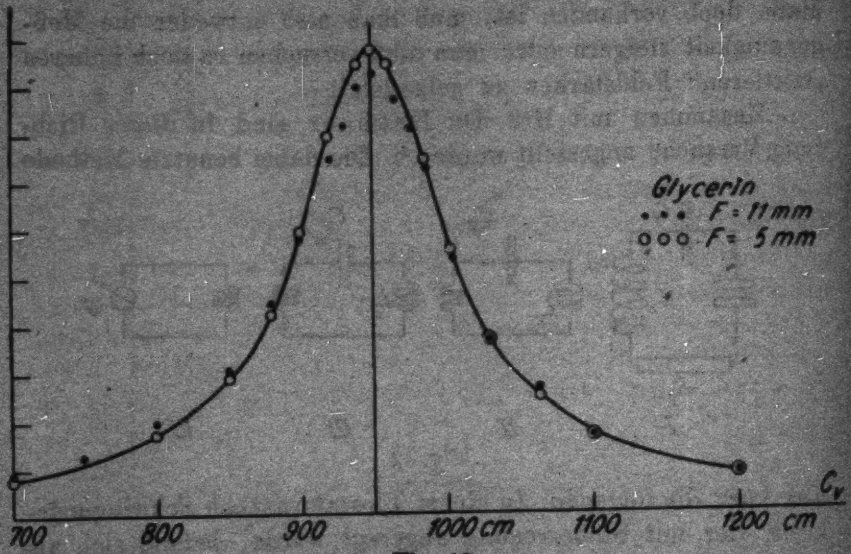


Fig. 18

---

[1] Die Galvanometerausschläge sind im allgemeinen dem Quadrat der Spannung proportional. Die geringen Differenzen der Kreise und der Punkte bei großen Ausschlägen sind darauf zurückzuführen, daß bei diesen großen Ausschlägen das Gesetz der Proportionalität nicht mehr genau gültig ist.

konstanten von der elektrischen Feldstärke nicht beobachtet werden konnte. Diese neue Methode, deren Anwendung auf gut leitende Substanzen ein Arbeiten mit sehr kurzen Wellen notwendig macht, um den Einfluß der Dämpfung zu vermeiden, unterscheidet sich von der oben beschriebenen Methode hauptsächlich dadurch, daß wir es hier mit einer periodisch wechselnden, relativ schwach gedämpften Feldstärke an dem zu messenden Kondensator zu tun haben, also nicht mehr mit einem „Stromstoß" im Sinne der Fig. 10. Dagegen läßt sich diese Methode vielleicht noch zu höheren „mittleren Feldstärken" und zu einer größeren Meßgenauigkeit entwickeln.

Zusammenfassung

Es wird eine neue Methode zur Messung von Dielektrizitätskonstanten leitender Substanzen bei sehr hohen Feldstärken gegeben. Bis zu Feldstärken von mindestens 100000 Volt pro Zentimeter mittlerer Feldstärke konnten innerhalb der Fehlergrenzen keine Änderungen der Dielektrizitätskonstanten mit der elektrischen Feldstärke gefunden werden. Die Messungen wurden an Wasser, Glyzerin und Äthyläther ausgeführt. Diese Ergebnisse sind durch die Debyesche Theorie nicht zu erklären.

Für viele wertvolle Ratschläge und für sein dauerndes förderndes Interesse möchte ich Hrn. Geheimrat Wien, Jena, auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen. Zu großem Dank bin ich auch Hrn. Professor Försterling, Köln, der mir die Mittel seines Instituts in weitgehendstem Maße zur Verfügung stellte, und Hrn. Professor Joos, Jena, für manchen guten Rat verpflichtet.

Köln, Institut für theoretische Physik der Universität, den 1. Oktober 1927.

(Eingegangen 28. Oktober 1927)

2. *Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen;*

von T. Engset

Ergänzende Betrachtungen über Bahnformen und Strahlungsfrequenzen (Schluß[1])

Wir betrachten den Fall, daß zwei verschiedene Elektronen von der Ferne in ihren betreffenden Bahnen angelangt sind und davon ihre Wellen der Strahlungsfrequenzen ν_n und ν_m aussenden. Wir denken uns, daß diese Wellenstrahlen ihre Wirkungen auf ein Elektron ausüben, daß sich in einer stabilen Bahn um einen Kern befindet, dessen Abstand vom gemeinsamen Schwerpunkt der Kerne der erstgenannten Bahnen groß ist im Vergleich mit dem gegenseitigen Abstand dieser zwei Kerne.

Der Gleichung (8) zufolge haben wir als Ausdruck der Stromfunktionen der zwei Elektronen während der Strahlung:

$$s_n = A_n e^{-\beta_n t} \sin(2\pi \nu_n t),$$

$$s_m = A_m e^{-\beta_m t} \sin(2\pi \nu_m t - \vartheta),$$

wo

$$A_n = q_n \varkappa \varepsilon_n \left(1 + \frac{\beta_n^2}{\varkappa^2 \varepsilon_n^2}\right), \qquad A_m = q_m \varkappa \varepsilon_m \left(1 + \frac{\beta_m^2}{\varkappa^2 \varepsilon_m^2}\right).$$

Wir halten $-\frac{d s_n}{d t}$ und $-\frac{d s_m}{d t}$ (genauer ausgedrückt die Quadrate dieser Größen) als bestimmend für die Ausstrahlung (Emission von Energie) und finden, indem wir $2\pi \nu_n = \omega_n$, $2\pi \nu_m = \omega_m$ setzen:

$$-\frac{d s_n}{d t} = A_n \beta_n e^{-\beta_n t} \sin(\omega_n t) - A_n \omega_n e^{-\beta_n t} \cos(\omega_n t),$$

$$-\frac{d s_m}{d t} = A_m \beta_m e^{-\beta_m t} \sin(\omega_m t - \vartheta) - A_m \omega_m e^{-\beta_m t} \cos(\omega_m t - \vartheta).$$

---

1) Ann. d. Phys. 80. S. 823; 81. S. 572. 1926; 82. S. 148, 184 u. 1017; 83. S. 903. 1927.

Wir formen diese Ausdrücke um und finden:

$$-\frac{ds_n}{dt} = A_n\sqrt{\beta_n^2+\omega_n^2}\,e^{-\beta_n t}\cos(\omega_n t - \alpha_n),$$

$$-\frac{ds_m}{dt} = A_m\sqrt{\beta_m^2+\omega_m^2}\,e^{-\beta_m t}\cos(\omega_m t - \vartheta - \alpha_m),$$

wo die Phasenwinkel α_n und α_m durch

$$\operatorname{tg}\alpha_n = -\frac{\beta_n}{\omega_n}, \qquad \operatorname{tg}\alpha_m = -\frac{\beta_m}{\omega_m}$$

bestimmt sind.

Die elektrodynamischen Kräfte, die von der Ausstrahlung auf das dritte Elektron ausgeübt werden, setzen wir beziehungsweise gleich

$$a_n e^{-\beta_n t}\cos(\omega_n t - \alpha_n), \quad a_m e^{-\beta_m t}\cos(\omega_n t - \vartheta - \alpha_m);$$

a_n und a_m sind Konstanten proportional bzw. zu $A_n\sqrt{\beta_n^2+\omega_n^2}$ und $A_m\sqrt{\beta_m^2+\omega_m^2}$, indem es vorausgesetzt wird, daß die Geschwindigkeiten der Elektronen klein sind im Vergleich mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenstrahlung. Wir nehmen also nicht in Betracht einen möglichen Dopplereffekt.

Durch die genannten Kräfte wird die Ladung des Elektrons in Schwingungen versetzt. Wir wenden auf diese Ladung die Differentialgleichung (7) an, der wir eine Erweiterung in Analogie mit der Helmholtzschen Theorie geben, indem wir ein Glied ηq^2 hinzufügen, worin η eine Konstante ist. In Übereinstimmung mit der Helmholzschen Fassung des akustischen Problems erhalten wir:

$$(26)\left\{\begin{aligned}&\frac{d^2q}{dt^2} + 2\beta\frac{dq}{dt} + (\beta^2 + \varkappa^2\varepsilon^2)q + \eta q^2\\ &= a_n e^{-\beta_n t}\cos(\omega_n t - \alpha_n) + a_m e^{-\beta_m t}\cos(\omega_m t - \vartheta - \alpha_m).\end{aligned}\right.$$

Hier bezeichnet ε die zugeführte Energie des Elektrons. q hat dieselbe Bedeutung wie in (7). Das Glied $2\beta\frac{dq}{dt}$ entspricht der von Waetzmann in das akustische Problem eingeführten Dämpfung. Auf der rechten Seite der obigen Gleichung haben wir in unserem Problem die Dämpfungskoeffizienten $e^{-\beta_n t}$ und $e^{-\beta_m t}$, welche Helmholtz und Waetzmann nach der akustischen Fragestellung nicht zu berücksichtigen brauchten.

Es ist eben das in q quadratische Glied ηq^2, das ausschlaggebend ist für das Hervorrufen der Kombinationsschwingungen nach der Hypothese von Helmholtz.

Um eine partikuläre Lösung unserer Gleichung (26) zu erhalten, verfahren wir in gleicher Weise wie Helmholtz, d. h. wir setzen:

$$q = q_1 x + q_2 x^2 + q_3 x^3 + \dots; \quad a_n = c_n x; \quad a_m = c_m x;$$

also:

$$q^2 = q_1^2 x^2 + (2 q_1 q_2 + q_3) x^3 + (2 q_1 q_3 + q_2^2 + q_4) x^4 + \dots,$$

und es wird $\frac{dx}{dt} = 0$ vorausgesetzt. Hierdurch bekommen wir:

$$\begin{aligned} x &\left\{ \frac{d^2 q_1}{dt^2} + 2\beta \frac{dq_1}{dt} + (\beta^2 + \kappa^2 \varepsilon^2) q_1 - c_n e^{-\beta_n t} \cos(\omega_n t - \alpha_n) \right. \\ &\qquad \left. - c_m e^{-\beta_m t} \cos(\omega_m - \vartheta - \alpha_m) \right\} \\ + x^2 &\left\{ \frac{d^2 q_2}{dt^2} + 2\beta \frac{dq_2}{dt} + (\beta^2 + \kappa^2 \varepsilon^2) q_2 + \eta q_1^2 \right\} \\ + x^3 &\left\{ \frac{d^2 q_3}{dt^2} + 2\beta \frac{dq_3}{dt} + (\beta^2 + \kappa^2 \varepsilon^2 + \eta) q_3 + \eta^2 q_1 q_2 \right\} \\ + \dots &\equiv x \Phi_1 + x^2 \Phi_2 + x^3 \Phi_3 + \dots = 0 . \end{aligned}$$

Hier werden die in den geschweiften Klammern angeführten Faktoren zu x, x^2, x^3, … einzeln gleich Null gesetzt, wie es sein muß, um das identische Verschwinden des ganzen Ausdrucks hervorzubringen, und man bestimmt nacheinander die Werte von q_1, q_2, q_3, …

Wir suchen zuerst eine partikuläre Lösung von $\Phi_1 = 0$ und finden:

$$\begin{aligned} (q_1) = {} & \frac{c_n}{\sqrt{\Omega_n^2 + 4(\beta_n - \beta)^2 \omega_n^2}} e^{-\beta_n t} \cos(\omega_n t - \alpha_n - \gamma_n) \\ & + \frac{c_m}{\sqrt{\Omega_m^2 + 4(\beta_m - \beta)^2 \omega_m^2}} e^{-\beta_m t} \cos(\omega_m t - \vartheta - \alpha_m - \gamma_m); \end{aligned}$$

$$\Omega_n = (\beta_n - \beta)^2 - \omega_n^2 + \kappa^2 \varepsilon^2; \quad \Omega_m = (\beta_m - \beta)^2 - \omega_m^2 + \kappa^2 \varepsilon^2;$$

$$\operatorname{tg} \gamma_n = - \frac{2(\beta_n - \beta)\omega_n}{\Omega_n}; \quad \operatorname{tg} \gamma_m = - \frac{2(\beta_m - \beta)\omega_m}{\Omega_m}.$$

Dieser partikulären Lösung fügen wir die in (8) gegebene Lösung von (7) hinzu, wo ε_{mn} durch ε ersetzt wird, und wo die Integrationskonstanten durch die dort angeführten Anfangsbedingungen gegeben sind. Dadurch bekommen wir für $\Phi_1 = 0$:

$$(27)\left\{\begin{aligned} q_1 &= \frac{q_{01}}{\omega}\sqrt{\beta^2+\omega^2}\,e^{-\beta t}\cos(\omega t-\delta)+C_n e^{-\beta_n t}\cos(\omega_n t-\delta_n)\\ &\qquad + C_m e^{-\beta_m t}\cos(\omega_m t-\delta_m);\\ \omega &= \varkappa\varepsilon;\quad \operatorname{tg}\delta=\frac{\beta}{\omega};\quad \delta_n=\alpha_n+\gamma_n;\quad \delta_m=\vartheta+\alpha_m+\gamma_m;\\ C_n &= \frac{c_n}{\sqrt{\Omega_n^2+4(\beta_n-\beta)^2\omega_n^2}};\quad C_m=\frac{c_m}{\sqrt{\Omega_m^2+4(\beta_m-\beta)^2\omega_m^2}}. \end{aligned}\right.$$

Demnächst nehmen wir in Angriff $\Phi_2 = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 q_2}{dt^2} &+ 2\beta\frac{dq_2}{dt}+(\beta^2+\omega^2)q_2 = -\eta q_1^2\\ = -\eta\Big\{&\frac{q_{01}^2}{\omega^2}(\beta^2+\omega^2)e^{-2\beta t}\cos^2(\omega t-\delta)\\ &+2\frac{q_{01}}{\omega}\sqrt{\beta^2+\omega^2}\,e^{-\beta t}\cos(\omega t-\delta)C_n e^{-\beta_n t}\\ &\qquad\qquad\cdot\cos(\omega_n t-\delta_n)\\ &+2\frac{q_{01}}{\omega}\sqrt{\beta^2+\omega^2}\,e^{-\beta t}\cos(\omega t-\delta)\\ &\cdot C_m e^{-\beta_m t}\cos(\omega_m t-\delta_m)\\ &+C_n^2 e^{-2\beta_n t}\cos^2(\omega_n t-\delta_n)\\ &+C_m^2 e^{-2\beta_m t}\cos^2(\omega_m t-\delta_m)\\ &+2C_n C_m e^{-(\beta_n+\beta_m)t}\cos(\omega_n t-\delta_n)\cos(\omega_m t-\delta_m)\Big\}\\ = -\eta\Big\{&\frac{q_{01}^2}{2\omega^2}(\beta^2+\omega^2)e^{-2\beta t}\cos(2\omega t-2\delta)\\ &-\frac{q_{01}^2}{2\omega^2}(\beta^2+\omega^2)e^{-2\beta t}\\ &+\frac{q_{01}}{\omega}\sqrt{\beta^2+\omega^2}\,C_n e^{-(\beta+\beta_n)t}\\ &\cdot\Big[\cos\big((\omega+\omega_n)t-(\delta+\delta_n)\big)+\cos\big((\omega-\omega_n)-(\delta-\delta_n)\big)\Big]\\ &+\frac{q_{01}}{\omega}\sqrt{\beta^2+\omega^2}\,C_m e^{-(\beta+\beta_m)t}\\ &\cdot\Big[\cos\big((\omega+\omega_m)t-(\delta+\delta_m)\big)\\ &\qquad\qquad+\cos\big((\omega-\omega_m)-(\delta-\delta_m)\big)\Big]\\ &+\tfrac{1}{2}C_n^2 e^{-2\beta_n t}\cos(2\omega_n t-2\delta_n)-\tfrac{1}{2}C_n^2 e^{-2\beta_n t}\\ &+\tfrac{1}{2}C_m^2 e^{-2\beta_m t}\cos(2\omega_m t-2\delta_m)-\tfrac{1}{2}C_m^2 e^{-2\beta_m t}\\ &+C_n C_m e^{-(\beta_n+\beta_m)t}\Big[\cos\big((\omega_n+\omega_m)t-(\delta_n+\delta_m)\big)\\ &\qquad\qquad+\cos\big((\omega_n-\omega_m)t-(\delta_n-\delta_m)\big)\Big]\Big\}. \end{aligned}$$

Es stellt sich ein partikulares Integral dar in der Form:

$$\begin{aligned}(q_2) = -\eta\Big\{&\frac{q_{01}^2}{2\omega^2}(\beta^2+\omega^2)e^{-2\beta t}[A_{11}\cos(2\omega t-2\delta-\delta_{11})-B_1]\\
&+\frac{q_{01}}{\omega}\sqrt{\beta^2+\omega^2}\,C_n e^{-(\beta+\beta_n)t}\\
&\qquad\cdot\Big[A_{12}\cos\big((\omega+\omega_n)t-(\delta+\delta_n)-\delta_{12}\big)\\
&\qquad+A_{21}\cos\big((\omega-\omega_n)t-(\delta-\delta_n)-\delta_{21}\big)\Big]\\
&+\frac{q_{01}}{\omega}\sqrt{\beta^2+\omega^2}\,C_m e^{-(\beta+\beta_m)t}\\
&\qquad\cdot\Big[A_{13}\cos\big((\omega+\omega_m)t-(\delta+\delta_m)-\delta_{13}\big)\\
&\qquad+A_{31}\cos\big((\omega-\omega_m)t-(\delta-\delta_m)-\delta_{31}\big)\Big]\\
&+\tfrac{1}{2}C_n^2e^{-2\beta_n t}[A_{22}\cos(2\omega_n t-2\delta_n-\delta_{22})-B_2]\\
&+\tfrac{1}{2}C_m^2e^{-2\beta_m t}[A_{33}\cos(2\omega_m t-2\delta_m-\delta_{33})-B_3]\\
&+C_nC_m e^{-(\beta_n+\beta_m)t}\\
&\qquad\cdot\Big[A_{23}\cos\big((\omega_n+\omega_m)t-(\delta_n+\delta_m)-\delta_{23}\big)\\
&\qquad+A_{33}\cos\big((\omega_n-\omega_m)t-(\delta_n-\delta_m)-\delta_{32}\big)\Big]\Big\}.\end{aligned}$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks für q_2 in die Differentialgleichung, Anwendung der Formel

$$\cos x = \cos\delta_{ij}\cos(x-\delta_{ij}) - \sin\delta_{ij}\sin(x-\delta_{ij})$$

auf die Glieder der rechten Seite der Differentialgleichung und Identifizierung der Koeffizienten der gleichnamigen trigonometrischen Funktionen gleicher Argumente der beiden Seiten dieser Gleichung erhalten wir als Angabe der $9\,A_{ij}$ und der $3\,B_i$:

$$A_{11} = \{(\beta^2-3\omega^2)^2+16\beta^2\omega^2\}^{-1/2},\quad B_1 = (\beta^2+\omega^2)^{-1},$$

$$A_{12} = \{(\beta_n^2-\omega_n(\omega_n+2\omega))^2+4\beta_n^2(\omega_n+\omega)^2\}^{-1/2},$$

$$A_{21} = \{(\beta_n^2-\omega_n(\omega_n-2\omega))^2+4\beta_n^2(\omega_n-\omega)^2\}^{-1/2},$$

$$A_{13} = \{(\beta_m^2-\omega_m(\omega_m+2\omega))^2+4\beta_m^2(\omega_m+\omega)^2\}^{-1/2},$$

$$A_{31} = \{(\beta_m^2-\omega_m(\omega_m-2\omega))^2+4\beta_m^2(\omega_m-\omega)^2\}^{-1/2},$$

$$\begin{aligned}A_{22} = \{&((2\beta_n-\beta)^2-(2\omega_n-\omega)(2\omega_n+\omega))^2\\
&+16(2\beta_n-\beta)^2\omega_n^2\}^{-1/2},\quad B_2 = (\beta^2+\omega^2)^{-1},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}A_{33} = \{&((2\beta_m-\beta)^2-(2\omega_m-\omega)(2\omega_m+\omega))^2\\
&+16(2\beta_m-\beta)^2\omega_m^2\}^{-1/2},\quad B_3 = (\beta^2+\omega^2)^{-1},\end{aligned}$$

$$A_{23} = \Big\{\big((\beta_n + \beta_m - \beta)^2 - (\omega_n + \omega_m - \omega)(\omega_n + \omega_m + \omega)\big)^2 \\ + 4(\beta_n + \beta_m - \beta)^2(\omega_n + \omega_m)^2\Big\}^{-1/2},$$

$$A_{32} = \Big\{\big((\beta_n + \beta_m - \beta)^2 - (\omega_n - \omega_m - \omega)(\omega_n - \omega_m + \omega)\big)^2 \\ + 4(\beta_n + \beta_m - \beta)^2(\omega_n - \omega_m)^2\Big\}^{-1/2}.$$

Die neuen Phasenwinkel werden durch die folgenden Ausdrücke angegeben:

$$\operatorname{tg}\delta_{11} = \frac{4\beta\omega}{(\beta^2 - 3\omega^2)}, \quad \operatorname{tg}\delta_{12} = \frac{2\beta_n(\omega_n + \omega)}{\big(\beta_n^2 - \omega_n(\omega_n + 2\omega)\big)},$$

$$\operatorname{tg}\delta_{21} = \frac{2\beta_n(\omega_n - \omega)}{\big(\beta_n^2 - \omega_n(\omega_n - 2\omega)\big)}, \qquad \operatorname{tg}\delta_{13} = \frac{2\beta_m(\omega_m + \omega)}{\big(\beta_m^2 - \omega_m(\omega_m + 2\omega)\big)},$$

$$\operatorname{tg}\delta_{31} = \frac{2\beta_m(\omega_m - \omega)}{\big(\beta_m^2 - \omega_m(\omega_m - 2\omega)\big)},$$

$$\operatorname{tg}\delta_{22} - \frac{4(2\beta_n - \beta)\omega_n}{\big((2\beta_n - \beta)^2 - (\omega_n - \omega)(2\omega_n + \omega)\big)},$$

$$\operatorname{tg}\delta_{33} = \frac{4(2\beta_m - \beta)\omega_m}{\big((2\beta_m - \beta)^2 - (2\omega_m - \omega)(2\omega_m + \omega)\big)},$$

$$\operatorname{tg}\delta_{23} = \frac{2(\beta_n + \beta_m - \beta)(\omega_n + \omega_m)}{\big((\beta_n + \beta_m - \beta)^2 - (\omega_n + \omega_m - \omega)(\omega_n + \omega_m + \omega)\big)},$$

$$\operatorname{tg}\delta_{32} = \frac{2(\beta_n + \beta_m - \beta)(\omega_n - \omega_m)}{\big((\beta_n + \beta_m - \beta)^2 - (\omega_n - \omega_m - \omega)(\omega_n - \omega_m + \omega)\big)}.$$

Der solchergestalt erhaltenen partikulären Lösung fügen wir die allgemeine Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 q_2}{d t^2} + 2\beta\frac{d q_2}{d t} + (\beta^2 + \omega^2) q_2 = 0$$

hinzu, welche in der Form:

$$[q_2] = \frac{q_{02}}{\omega}\sqrt{\beta^2 + \omega^2}\, e^{-\beta t}\cos(\omega t - \delta) = 0$$

geschrieben werden kann, mit $\operatorname{tg}\delta = \frac{\beta}{\omega}$, $\omega = \varkappa\varepsilon$, wie schon früher ausgeführt.

Für $\Phi_2 = 0$ haben wir also die Lösung:

$$q_2 = [q_2] + (q_2)$$

mit den Frequenzen ν, 2ν, $(\nu + \nu_n)$, $(\nu - \nu_n)$, $(\nu + \nu_m)$, $(\nu - \nu_m)$, $2\nu_n$, $2\nu_m$, $(\nu_n + \nu_m)$, $(\nu_n - \nu_m)$ und den entsprechenden Dämpfungskonstanten β, 2β, $(\beta + \beta_n)$, $(\beta + \beta_n)$, $(\beta + \beta_m)$, $(\beta + \beta_m)$, $2\beta_n$, $2\beta_m$, $(\beta_n + \beta_m)$, $(\beta_n - \beta_m)$.

Wegen der Form von A_{32} kann die Kombinationsfrequenz $(\nu_n - \nu_m)$ unter Umständen stark hervortreten im Vergleich mit den übrigen Kombinationsfrequenzen, wenn $(m - n)$ klein ist (z. B. für $m - n = 1$ oder 2).

Die Lösung der Differentialgleichung

$$\Phi_3 = \frac{d^2 q_3}{d t^2} + 2\beta \frac{d q_3}{d t} + (\beta^2 + \omega^2 + \eta) q_3 + 2\eta\, q_1 q_2 = 0$$

bietet keine prinzipiellen Schwierigkeiten. Wir erhalten Frequenzen von ν, 2ν, 3ν, ν_n, $2\nu_n$, $3\nu_n$, ν_m, $2\nu_m$, $3\nu_m$, sowie von Summen und Differenzen der einfachen und zweifachen Zahlen ν, ν_n, ν_m. Die Amplituden der partikulären Lösung der inhomogenen Gleichung $\Phi_3 = 0$ erhalten als Faktoren Produkte der Amplituden von q_1 und q_2, und da diese letzten Amplituden einzeln klein sind, so werden die auszurechnenden Amplituden sehr klein, so daß wir erwarten dürfen, daß die aus $\Phi_3 = 0$ fließenden Kombinationsschwingungen denen aus $\Phi_2 = 0$ hervorgehenden gegenüber zurücktreten werden, weshalb wir uns die etwas mühsame und gewiß einen allzu großen Platz verlangende Ausrechnung der in q_3 vorkommenden Amplituden sparen wollen. Dasselbe gilt in noch höherem Maße den übrigen Gleichungen $\Phi_4 = 0$, $\Phi_5 = 0$, ...

Wir begnügen uns also mit dem Ansatze:

$$q = q_1 x + q_2 x^2 = \{q_1 + ([q_2] + (q_2)) x\} x^2,$$

wobei x unbestimmt bleibt.

Um eine gewisse Übersicht über den ziemlich komplizierten Schwingungsvorgang zu gewinnen, betrachten wir näher die Frequenz

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{x\,\varepsilon}{2\pi} = \frac{\varepsilon}{h}.$$

ε ist die dem dritten Elektron E_3 durch die Ausstrahlung der zwei andern Elektronen zugeführte und noch nicht wieder ausgestrahlte Energie, bezeichnet also den jeweils strahlungsfähigen Energievorrat von E_3, welcher die Eigenschwingungen der Ladung des E_3 bestimmt und zugleich die erzwungenen Schwingungen derselben ermöglicht. In welcher Weise die Energie ε dem Elektron E_3 zugeführt wird, ob momentan, absatzweise oder gleichmäßig ansteigend, darauf brauchen wir hier nicht näher einzugehen. Unter Voraussetzung einer mäßigen Zuführung müssen wir erwarten, daß wegen der augenblicklich eintretenden Ausstrahlung die Menge von ε nur sehr klein bleiben wird im Vergleich mit ε_n und ε_m. Wir können deshalb $\omega = 2\pi\nu = \varkappa\varepsilon$ und $2\omega = 2\varkappa\varepsilon$ gegenüber $\omega_n = 2\pi\nu_n = \varkappa\varepsilon_n$ und $\omega_m = 2\pi\nu_m = \varkappa\varepsilon_m$ vernachlässigen. Nach solchen Vereinfachungen können wir näherungsweise schreiben:

$$(28)\left\{\begin{aligned}
q = {} & (q_{01}x + q_{02}x^2)e^{-\beta t}\cos(\omega t - \delta) + \frac{a_n e^{-\beta_n t}}{(\omega_n^2 - \beta_n^2)}\cos(\omega_n t - \delta_n) \\
& + \frac{a_m e^{-\beta_m t}}{(\omega_m^2 - \beta_m^2)}\cos(\omega_m t - \delta_m) \\
& + \eta\left\{\frac{q_{02}^2 x^2}{\omega^2}e^{-2\beta t}\left(\frac{1}{8}\cos(2\omega t - \varDelta_{11}) - 1\right)\right. \\
& + \frac{q_{01}x a_n}{(\omega_n^4 - \beta_n^4)}e^{-\beta_n t}[\cos(\omega_n t - \varDelta_{12}) + \cos(\omega_n t + \varDelta_{21})] \\
& + \frac{q_{01}x a_m}{(\omega_m^4 - \beta_m^4)}e^{-\beta_m t}[\cos(\omega_m t - \varDelta_{13}) + \cos(\omega_m t + \varDelta_{31})] \\
& - \frac{a_n^2}{2(\omega_n^2 - \beta_n^2)^2}e^{-2\beta_n t}\left[\frac{1}{4(\omega_n^2 + \beta_n^2)}\cos(2\omega_n t - \varDelta_{22}) - \frac{1}{\omega^2}\right] \\
& - \frac{a_m^2}{2(\omega_m^2 - \beta_m^2)^2}e^{-2\beta_m t}\left[\frac{1}{4(\omega_m^2 + \beta_m^2)}\cos(2\omega_m t - \varDelta_{33}) - \frac{1}{\omega^2}\right] \\
& - \frac{a_n a_m}{(\omega_n^2 - \beta_n^2)(\omega_m^2 - \beta_m^2)}e^{-(\beta_n + \beta_m)t}\left[\frac{1}{(\omega_n + \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2}\right. \\
& \cdot\cos((\omega_n + \omega_m)t - \varDelta_{23}) \\
& \left.\left. + \frac{1}{(\omega_n - \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2}\cos((\omega_n - \omega_m)t - \varDelta_{32})\right]\right\}.
\end{aligned}\right.$$

Was uns indessen hier am meisten interessiert, wenn wir uns auf den klassischen Standpunkt der Strahlungstheorie stellen, ist nicht einfach der Ladungsausschlag q, sondern die mit den erzwungenen Schwingungen verbundene Ausstrahlung vom Elektron E_3, die proportional zu $\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = \left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)^2$ gesetzt werden möge. Wir wollen in dieser Beziehung besonders die Kombinationsfrequenzen $(\nu_n + \nu_m)$ und $(\nu_n - \nu_m)$ betrachten. Wir haben:

$$(29\text{a})\left\{\begin{aligned}
& \frac{d^2}{dt^2}\left\{e^{-(\beta_n + \beta_m)t}\cos((\omega_n + \omega_m)t - \varDelta_{23})\right\} \\
& = e^{-(\beta_n + \beta_m)t}\left\{[(\beta_n + \beta_m)^2 - (\omega_n + \omega_m)^2]\cos((\omega_n + \omega_m)t - \varDelta_{23})\right. \\
& \quad \left. + 2(\beta_n + \beta_m)(\omega_n + \omega_m)\sin((\omega_n + \omega_m)t - \varDelta_{23})\right\} \\
& = e^{-(\beta_n + \beta_m)t}((\omega_n + \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2)\cos((\omega_n + \omega_m)t - \varDelta_{23} - \Theta_{23}); \\
& \qquad \operatorname{tg}\Theta_{23} = \frac{2(\beta_n + \beta_m)(\omega_n + \omega_m)}{(\beta_n + \beta_m)^2 - (\omega_n + \omega_m)^2}.
\end{aligned}\right.$$

$$(29\mathrm{b})\left\{\begin{aligned}
&\frac{d^2}{dt^2}\left\{e^{-(\beta_n+\beta_m)t}\cos\left((\omega_n-\omega_m)t-\Delta_{32}\right\}\right.\\
&=e^{-(\beta_n+\beta_m)t}\left\{\left[(\beta_n+\beta_m)^2-(\omega_n-\omega_m)^2\right]\cos\left((\omega_n-\omega_m)t-\Delta_{32}\right)\right.\\
&\quad\left.+\,2(\beta_n+\beta_m)(\omega_n-\omega_m)\sin\left((\omega_n-\omega_m)t-\Delta_{32}\right)\right\}\\
&=e^{-(\beta_n+\beta_m)t}\left((\omega_n-\omega_m)^2+(\beta_n+\beta_m)^2\right)\cos\left((\omega_n-\omega_m)t-\Delta_{32}-\Theta_{32}\right);\\
&\qquad\qquad\operatorname{tg}\Theta_{32}=\frac{2(\beta_n+\beta_m)(\omega_n-\omega_m)}{(\beta_n+\beta_m)^2-(\omega_n-\omega_m)^2}.
\end{aligned}\right.$$

Also:

$$(29\mathrm{c})\left\{\begin{aligned}
&-\frac{\eta\,a_n\,a_m}{(\omega_n^2-\beta_n^2)(\omega_m^2-\beta_m^2)}\,\frac{d^2}{dt^2}\\
&\cdot\left\{e^{-(\beta_n+\beta_m)t}\left[\frac{\cos\left((\omega_n+\omega_m)t-\Delta_{23}\right)}{(\omega_n+\omega_m)^2+(\beta_n+\beta_m)^2}+\frac{\cos\left((\omega_n-\omega_m)t-\Delta_{32}\right)}{(\omega_n-\omega_m)^2+(\beta_n+\beta_m)^2}\right]\right\}\\
&=-\frac{\eta\,a_n\,\sigma_m\,e^{-(\beta_n+\beta_m)t}}{(\omega_n^2-\beta_n^2)(\omega_m^2-\beta_m^2)}\\
&\cdot\left[\cos\left((\omega_n+\omega_m)t-\Delta_{23}-\Theta_{23}\right)+\cos\left((\omega_n-\omega_m)t-\Delta_{32}-\Theta_{32}\right)\right].
\end{aligned}\right.$$

Die zeitlichen Stromänderungen der Ladungsschwingungen der Kombinationsfrequenzen $(\nu_n + \nu_m)$ und $(\nu_n - \nu_m)$ des Elektrons E_3 besitzen, wie man sieht, nach den stattgefundenen Vereinfachungen dieselbe Amplitude, trotz der Verschiedenheit der Amplituden der Ladungsschwingungen selbst.

Hieraus müssen wir schließen, daß, wenn die gedämpften induzierenden Schwingungen einzeln und voneinander unabhängig auftreten, und die induzierten Schwingungen als Kombinationsschwingungen aufzufassen sind, die genannte Energieausstrahlung der letzteren in der Form von Summenschwingungen, $\nu = (\nu_n + \nu_m)$, ebenso stark auftreten wird, wie in der Form von Differenzenschwingungen, $\nu = (\nu_n - \nu_m)$.

Sehen wir zu, ob die Erfahrung Anzeigen in dieser Richtung gibt.

Das sogenannte Viellinienspektrum des Wasserstoffs wird bekanntlich der Wasserstoffmolekel (H_2) zugeschrieben. Es ist doch denkbar, daß einige Linien, die in den Wellenlängentabellen für dieses Spektrum aufgeführt sind, dem Wasserstoffatom gehören und als Ausschlag von Kombinationen genannter Art zutage treten. Die Frage ist, ob es da Linien gibt, deren Wellenzahl $\nu = \frac{10^8}{\lambda} = \left(\frac{1}{\lambda_n} + \frac{1}{\lambda_m}\right) 10^8$ gesetzt werden kann.

Verfasser hat, trotz ziemlich umfangreicher Arbeit, nur einen Fall gefunden, der solcher Kombinationsgleichung genügt. Die Linie $\lambda = 6031{,}9$ Å hat die Wellenlängenzahl in Luft $\frac{10^8}{6031{,}9} = 16578{,}524$. Nehmen wir die **Rydberg**-Konstante für Wasserstoff $N_\omega = 109677{,}691$, $n = 3$, $m = 5$, so haben wir $N_\omega \left(\frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2}\right) = 12186{,}41 + 4387{,}11 = 16573{,}52$ als Wellenzahl in vacuo. Das Verhältnis $16578{,}524 : 16573{,}520 = 1{,}0003$ liegt dem Brechungsindex für Luft (1,00029) sehr nahe. Die Angabe $\nu = \nu_n + \nu_m$ für $n = 3$ und $m = 5$ paßt also hier sehr gut. Da aber, wie gesagt, bisher nur eine einzelne solche Kombination gefunden worden ist, so mag dieser Fall ein reiner Zufall sein, und wir können daraus gegenwärtig nichts Bestimmtes schließen.

An der Stelle im Spektrum, wo die Balmerlinie H_α ($\lambda = 6562{,}8$ Å) liegt, möchte eine Kombinationslinie mit der Wellenzahl $\nu = N_\omega \left(\frac{1}{3^2} + \frac{1}{6^2}\right)$ auftreten, indem für H_α die Wellenzahl

$$\nu = N_\omega \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right), \text{ und } N_\omega \left(\frac{1}{3^2} + \frac{1}{6^2}\right) = N_\omega \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = \frac{5}{36} N_\omega$$

ist. Ob eine solche Kombinationslinie wirklich vorkommt und sich den Komponenten der genannten Balmerlinie überlagern kann, ist wohl schwer zu sagen.

Könnten wir sagen, daß die Amplitude des Ladungsausschlages q oder des Stromes $-\frac{dq}{dt} = s$ maßgebend sei für die Intensität der betreffenden Lichterscheinung, so würden wir erwarten, daß die Differenzenschwingungen $(\nu_n - \nu_m)$ stärker zutage kommen als die Summenschwingungen $(\nu_n + \nu_m)$, weil für die betreffenden Amplitudenfaktoren gelten werden:

$$\frac{1}{(\omega_n - \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2} > \frac{1}{(\omega_n + \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2},$$

oder in

$$-\frac{d}{dt}\left\{e^{-(\beta_n + \beta_m)t}\left(\frac{\cos\left((\omega_n - \omega_m)t - \Delta_{32}\right)}{(\omega_n - \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2} + \frac{\cos\left((\omega_n + \omega_m)t - \Delta_{23}\right)}{(\omega_n + \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2}\right)\right\}$$

$$= e^{-(\beta_n + \beta_m)t}\left(\frac{\cos\left((\omega_n - \omega_m)t - \Delta_{32} - \eta_{32}\right)}{+\sqrt{(\omega_n - \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2}} + \frac{\cos\left((\omega_n + \omega_m)t - \Delta_{23} - \eta_{23}\right)}{+\sqrt{(\omega_n + \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2}}\right),$$

$$\left(\operatorname{tg} \eta_{23} = (\omega_n + \omega_m)/(\beta_n + \beta_m), \quad \operatorname{tg} \eta_{32} = (\omega_n - \omega_m)/(\beta_n + \beta_m)\right),$$

$$\frac{1}{+\sqrt{(\omega_n - \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2}} > \frac{1}{+\sqrt{(\omega_n + \omega_m)^2 + (\beta_n + \beta_m)^2}}.$$

Die Analogie mit den akustischen Erscheinungen wäre dann vollkommener als nach den vorhergehenden Berechnungen der zweiten Differentialquotienten der betrachteten Glieder von q.

Ohne auf Spekulationen hierüber einzugehen, glauben wir es richtig, grundsätzlich bei der Differentialgleichung (7) und den daraus hervorgehenden, auch mit den Quantenvorschriften tatsächlich verträglichen Ergebnissen stehen zu bleiben, und den in Anknüpfung an die Helmholtz-Waetzmannsche Theorie abgeleiteten Kombinationsfrequenzen gegenwärtig nur eine sekundäre Rolle zuzuschreiben, wie schon vorher angedeutet.

Oslo, 29. März bis 24. Oktober 1927.

(Eingegangen 26. Oktober 1927)

3. *Über die Eikonalgleichung in allgemein anisotropen Medien;*

von Philipp Frank

Wenn durch

$$S(x,\, y,\, z) = t \tag{1}$$

die Gestalt einer Wellenfront zur Zeit t gegeben ist, so nennt man S die *Eikonal-* oder Wellenfunktion. In isotropen Medien kann man bekanntlich für S sehr einfach eine partielle Differentialgleichung erster Ordnung, die *Eikonalgleichung*, herleiten. Sie lautet

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2 = \frac{1}{v^2} = \frac{n^2}{c^2}, \tag{2}$$

wobei v und n, die Lichtgeschwindigkeit und der Brechungsquotient, bekannte Funktionen des Ortes, also in unserem Fall der rechtwinkligen Koordinaten x, y, z sind und c die konstante Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bedeutet. Die Gleichung (2) erhält man gewöhnlich durch folgende Überlegung. Wir zeichnen uns zwei benachbarte Lagen der Wellenfront, die den Zeitwerten t_0 und $t_0 + dt$ entsprechen mögen. Wenn wir annehmen, daß die Lichtstrahlen normal auf der Wellenfront stehen und wir uns das Stück eines Strahls zwischen den beiden Fronten zeichnen, die an dieser Stelle die Normaldistanz dn haben sollen, so ist nach der Bedeutung der Lichtgeschwindigkeit und Gleichung (1):

$$v = \frac{dn}{dt} = \frac{dn}{dS}. \tag{3}$$

Da ferner der Differentialquotient nach der Normalrichtung zu den Flächen konstanter S-Werte der absolute Betrag des Gradienten von S ist, folgt unmittelbar Gleichung (2).

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß man auf genau dieselbe Art auch die Eikonalgleichung für *beliebig anisotrope* Medien erhalten kann. Wir müssen nur die Annahme, daß der Lichtstrahl normal auf der Wellenfront steht, durch die allgemeinere ersetzen, daß die zur Wellenfront senkrechte Komponente w der Geschwindigkeit des Lichtstrahls

$$w = v \cos(v, n) \tag{4}$$

möglichst groß ausfallen soll. Im Falle der Isotropie, wo v von der Richtung unabhängig ist, folgt daraus $\cos(v, n) = 1$, also das Normalstehen des Strahls auf der Welle. Da diese sich mit der Geschwindigkeit w fortschiebt, nennen wir w auch die *Wellengeschwindigkeit*. Die Forderung, daß sie möglichst groß sein soll, ersetzt uns das **Fermatsche** Prinzip der kürzesten Lichtzeit und ermöglicht es, die Eikonalgleichung ohne Zurückgehen auf die Variation eines Integrals abzuleiten. Unsere Methode bildet so eine physikalische Deutung der von **C. Carathéodory**[1]) bei allgemeinen Variationsproblemen verwendeten Methode, bei der ohne Bildung der ersten Variation des Integrals, wie sie seit **Lagrange** üblich war, die **Hamilton-Jacobische** partielle Differentialgleichung aufgestellt wird, die in unserem Fall eben in die Eikonalgleichung übergeht.

Wir nehmen nun an, daß die Lichtgeschwindigkeit v nicht nur von x, y, z, sondern auch von den Richtungskosinussen des Lichtstrahls α, β, γ in beliebiger Weise abhängt. Wir setzen

$$\frac{1}{v} = f(x, y, z, \alpha, \beta, \gamma), \tag{5}$$

wo f eine Funktion ihrer sechs Argumente ist, von der wir außer den notwendigen Stetigkeitseigenschaften nur voraussetzen, daß sie in den α, β, γ positiv definit ist, d. h. nur für verschwindende α, β, γ verschwindet.

Die geometrische Gestalt eines Lichtstrahls sei etwa durch die drei Gleichungen

$$x = x(u), \qquad y = y(u), \qquad z = z(u) \tag{6}$$

gegeben, wo u ein beliebiger Parameter sein soll. Bezeichnen wir die Ableitungen nach u mit x', y', z', so kann man (5) auch

$$\frac{1}{v} = f\left(x, y, z, \frac{x'}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}}, \frac{y'}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}}, \frac{z'}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}}\right) \tag{7}$$

---

[1]) Vgl. **C. Carathéodory** in **Riemann-Webers** Differentialgleichungen der Physik. 7. Aufl., herausgegeben von **Ph. Frank** und **R. v. Mises**, 1. Bd. S. 180ff.

schreiben. Wir betrachten zunächst die von x, y, z ausgehenden Lichtstrahlen während einer so kleinen Zeit τ, daß wir während derselben die Abhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit v vom Ort vernachlässigen, also die Strahlen als Gerade ansehen können. Es seien ferner ξ, η, ζ die Koordinaten des Punktes, bis zu dem das Licht in der Zeit τ gelangt ist, und zwar in bezug auf den Ausgangspunkt x, y, z. Dann ist $\xi = \alpha v \tau$, $\eta = \beta v \tau$, $\zeta = \gamma v \tau$ und daher

$$v\tau = \sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}; \tag{8}$$

nach (5) ist dann die Gleichung der „infinitesimalen Wellenfläche“ zur Zeit τ in den laufenden Koordinaten ξ, η, ζ

$$\begin{cases} \dfrac{\sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}}{v} = f\left(x, y, z, \dfrac{\xi}{\sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}}, \dfrac{\eta}{\sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}},\right. \\ \qquad\qquad \left.\dfrac{\zeta}{\sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}}\right)\sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2} = \tau. \end{cases} \tag{9}$$

Setzen wir

$$f\left(x, y, z, \frac{\xi}{\sqrt{\;}}, \frac{\eta}{\sqrt{\;}}, \frac{\zeta}{\sqrt{\;}}\right)\sqrt{\;} = F(x, y, z, \xi, \eta, \zeta), \tag{10}$$

so lautet die Gleichung dieser infinitesimalen Welle einfach $F(x, y, z, \xi, \eta, \zeta) = \tau$. Diese Fläche heißt in der Variationsrechnung nach Carathéodory die *Indikatrix*, und F als Funktion von ξ, η, ζ ist für die unmittelbare Umgebung des Punktes x, y, z geradezu die Eikonalfunktion. Unsere Aufgabe ist nun, aus dieser „Elementarwelle“ die Eikonalfunktion im großen zu berechnen. Das geschieht geometrisch bekanntlich durch Huyghenssche Konstruktion, analytisch durch die Aufstellung der Eikonalgleichung und deren Integration.

Wenn wir analog zu (10) die Funktion

$$\begin{cases} F(x, y, z, x', y', z') = f\left(x, y, z, \dfrac{x'}{\sqrt{x'^2+y'^2+z'^2}},\right. \\ \qquad \left.\dfrac{y'}{\sqrt{x'^2+y'^2+z'^2}}, \dfrac{z'}{\sqrt{x'^2+y'^2+z'^2}}\right)\sqrt{x'^2+y'^2+z'^2} \end{cases} \tag{11}$$

einführen, so ist F in x', y', z' homogen vom ersten Grade. Berechnen wir die Zeit S, die das Licht braucht, um eine durch die Gleichungen (5) gegebene Kurve zu durchlaufen, so erhalten wir, wenn wir das Bogenelement

$$ds = \sqrt{x'^2+y'^2+z'^2}\,du$$

einführen, wegen der Homogenität von F

$$S = \int \frac{ds}{v} = \int F(x,\, y,\, z,\, x',\, y',\, z')\, du. \tag{12}$$

Das ist aber die allgemeinste Gestalt eines Integrals, dessen extreme Werte zu untersuchen den Gegenstand eines allgemeinen positiv definiten Variationsproblems in der Weierstrassischen Parameterdarstellung[1]) bildet. In unserem Fall verlangt das Fermatsche Prinzip, daß die Lichtstrahlen (6) die Extremalen des Integrals (12) sein sollen. Wir wollen uns aber hier dieses Prinzips nicht bedienen, sondern direkt die Eikonalgleichung aus der Forderung herleiten, daß w in (4) ein Maximum sein soll. Wir haben es also nicht mit einem Variationsproblem, sondern auch im allgemeinsten Fall der Anisotropie mit einer gewöhnlichen Maximumaufgabe zu tun.

Wenn die Eikonalfunktion wieder wie in (1) durch S bezeichnet wird, und der Lichtstrahl die Gleichung (6) hat, finden wir für den Winkel zwischen Strahl und Wellennormale

$$\cos(v,\, n) = \frac{x' \frac{\partial S}{\partial x} + y' \frac{\partial S}{\partial y} + z' \frac{\partial S}{\partial z}}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}\,\sqrt{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2}} \tag{13}$$

und die Maximalbedingung für die Richtungsgrößen x', y', z' des Lichtstrahls schreibt sich nach (4), (11) und (13)

$$W = \frac{x' \frac{\partial S}{\partial x} + y' \frac{\partial S}{\partial y} + z' \frac{\partial S}{\partial z}}{F(x, y, z, x', y', z')\sqrt{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2}} = \text{Max.} \tag{14}$$

Der reziproke Wert dieses Ausdruckes entspricht dem

---

[1]) Nach unserer Herleitung ist F in x', y', z' schon homogen vom ersten Grade, wie es bei dieser Darstellung verlangt wird. Wenn aber irgendeine beliebige Darstellung der infinitesimalen Wellenfläche um den Punkt x, y, z in den laufenden Koordinaten ξ, η, ζ vorliegt, so kann man immer diese Fläche auch in der Gestalt $F(x, y, z, \xi, \eta, \zeta) = \tau$ darstellen, wobei F in ξ, η, ζ homogen vom ersten Grade ist. Man muß nur diejenige Lösung der partiellen Differentialgleichung

$$\xi \frac{\partial F}{\partial \xi} + \eta \frac{\partial F}{\partial \eta} + \zeta \frac{\partial F}{\partial \zeta} - F = 0$$

suchen, die auf der vorgegebenen Fläche den konstanten Wert τ annimmt.

„geodätischen Gefälle“ bei Carathéodory.[1]) Da bei der Bedingung (14) nur die x', y', z' als veränderlich betrachtet werden, folgt durch Nullsetzen der partiellen Ableitungen von w nach diesen Größen:

$$\frac{\partial F}{\partial x'} = \lambda \frac{\partial S}{\partial x}, \quad \frac{\partial F}{\partial y'} = \lambda \frac{\partial S}{\partial y}, \quad \frac{\partial F}{\partial z'} = \lambda \frac{\partial S}{\partial z}, \tag{15}$$

$$\lambda = \frac{F(x, y, z, x', y', z')}{x' \frac{\partial S}{\partial x} + y' \frac{\partial S}{\partial y} + z' \frac{\partial S}{\partial z}}. \tag{16}$$

Nun ist nach (14)

$$\frac{1}{\lambda} = w \sqrt{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2}. \tag{17}$$

Da nach (1) S die Zeit darstellt, gilt analog zu der im isotropen Fall geltenden Gl. (3) jetzt, wo nicht v, sondern w die Wellengeschwindigkeit ist:

$$w = \frac{dn}{dS} = \frac{1}{|\operatorname{grad} S|}. \tag{18}$$

Daraus folgt nach (17) $\lambda = 1$ und nach (15) für die Richtungsgrößen x', y', z' des Lichtstrahls

$$\frac{\partial F}{\partial x'} = \frac{\partial S}{\partial x}, \quad \frac{\partial F}{\partial y'} = \frac{\partial S}{\partial y}, \quad \frac{\partial F}{\partial z'} = \frac{\partial S}{\partial y}. \tag{19}$$

Das bedeutet zunächst, daß der Lichtstrahl nach dem Sprachgebrauche der Variationsrechnung „transversal“ zu der Wellenfläche liegt. Da F in x', y', z' homogen vom ersten Grade ist, sind die Ableitungen von F nach x', y', z' in diesen homogen vom nullten Grade, d. h. sie hängen nur von deren beiden Verhältnissen $\left(\frac{y'}{x'} \text{ und } \frac{z'}{x'}\right)$ ab. Da also die linken Seiten der Gl. (19) Funktionen dieser beiden Größen sind, lassen diese sich aus den drei Gl. (19) eliminieren und man erhält eine Beziehung zwischen den rechten Seiten von (19), welche natürlich auch noch die x, y, z enthält, also für S eine partielle Differentialgleichung der Gestalt:

$$H\left(x, y, z \frac{\partial S}{\partial x}, \frac{\partial S}{\partial y}, \frac{\partial S}{\partial z}\right) = 0. \tag{20}$$

Das ist das Analogon zu Gl. (2), also die *Eikonalgleichung* für den Fall der allgemeinsten Anitotropie. Man kann ihre Bedeutung noch etwas anders formulieren.

---

[1]) a. a. O. S. 181.

Die Richtungsgrößen x', y', z' sind durch die Richtung des Strahls nur bis auf einen gemeinsamen Faktor bestimmt. Wenn wir statt ihrer die „kanonischen Richtungsgrößen“ p_x, p_y, p_z durch die Beziehungen

$$p_x = \frac{\partial F}{\partial x'}, \quad p_y = \frac{\partial F}{\partial y'}, \quad p_z = \frac{\partial F}{\partial z'} \tag{21}$$

einführen, so sind diese, weil nur von den Verhältnissen der x', y', z' abhängig, durch die Richtung des Strahls eindeutig bestimmt. Dafür sind sie aber nicht voneinander unabhängig, sondern zwischen ihnen besteht die durch Elimination der x', y', z' aus den Gl. (21) folgende Beziehung

$$H(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = 0, \tag{22}$$

die offenbar mit (20) gleichlautend ist. Man kann also die Eikonalgleichung auch als die Relation zwischen den drei kanonischen Richtungsgrößen des Lichtstrahls auffassen. Der einfachste Fall ist der eines homogenen isotropen Mediums, wo $F = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}$ und daher nach (21) die p_x, p_y, p_z einfach die drei Richtungskosinusse, zwischen denen die bekannte Beziehung $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 - 1 = 0$ besteht, die also den einfachsten Fall der Eikonalgleichung bildet. Bezeichnen wir die Richtungskosinusse der Normalen zur Wellenfläche mit n_x, n_y, n_z, so ist nach (18), (19), (21)

$$p_x = \frac{n_x}{w}, \quad p_y = \frac{n_y}{w}, \quad p_z = \frac{n_z}{w} \tag{23}$$

und wir können die Eikonalgleichung (20) bzw. (22) als eine Bestimmungsgleichung für die Wellengeschwindigkeit w der in einer vorgegebenen Richtung n_x, n_y, n_z sich fortpflanzenden Wellen schreiben:

$$H\left(x, y, z, \frac{n_x}{w}, \frac{n_y}{w}, \frac{n_z}{w}\right) = 0. \tag{24}$$

Man nennt diese Gleichung oft die „reziproke“ zur Bestimmungsgleichung für die Geschwindigkeit v des Lichtes längs des Strahls in einer vorgegebenen Richtung mit den Richtungskosinussen s_x, s_y, s_z. Diese erhält man bekanntlich aus der Gleichung der Elementarwelle $F(x, y, z, \xi, \eta, \zeta) = \tau$, aus der wegen der Homogeneität von F und den Beziehungen $v \tau s_x = \xi$ usw.

$$F(x, y, z, v s_x, v s_y, v s_z) = 1 \tag{25}$$

folgt. Will man schließlich die Differentialgleichungen der Lichtsrahlen selbst finden, so geht man von der in x', y', z' geltenden Identität

$$-F + x'\frac{\partial F}{\partial x'} + y'\frac{\partial F}{\partial y'} + z'\frac{\partial F}{\partial z'} = 0 \tag{26}$$

aus. Setzt man aber für die x', y', z' ihre aus (21) folgenden Werte als Funktionen der x, y, z, p_x, p_y, p_z ein, so hört (26) auf, eine Identität zu sein und wird eine Beziehung zwischen den p_x, p_y, p_z, also eine Gestalt der Eikonalgleichung (22). Wir können also die Funktion H so ansetzen:

$$H = -F + x'p_x + y'p_y + z'p_z\,. \tag{27}$$

Dabei sind für x', y', z' die Lösungen der Gl. (21) zu setzen, die nur bis auf einen gemeinsamen Faktor $M(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ bestimmt sind. Wegen der Homogeneität von F ist nach (27) also auch H nur bis auf diesen Faktor M bestimmt. Um die Differentialgleichungen des Lichtstrahls zu erhalten, müssen wir nur die Überlegungen von **Carathéodory**[1]) wiederholen. Ich erinnere daher nur kurz daran, daß man durch Differenzieren von H nach p_x gemäß Gl. (27) den Wert x' erhält. Betrachten wir ferner die Lichtstrahlen, die zu einer Wellenfläche gehören (zu ihr transversal liegen), so geht durch jeden Raumpunkt im allgemeinen einer und es ist dadurch die Richtung, also auch p_x, p_y, p_z als Funktion von x, y, z bestimmt. Differenzieren wir dann p_x längs des Lichtstrahls nach dem Parameter u, so wird

$$\frac{\partial p_x}{\partial u} = \frac{\partial p_x}{\partial x}x' + \frac{\partial p_x}{\partial y}y' + \frac{\partial p_x}{\partial z}z'\,. \tag{28}$$

Durch Differentiation von Gl. (27) nach x, wobei für die p_x, p_y, p_z die genannten Ortsfunktionen eingesetzt sind, erhält man

$$\frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\partial H}{\partial p_x}\frac{\partial p_x}{\partial x} + \frac{\partial H}{\partial p_y}\frac{\partial p_y}{\partial x} + \frac{\partial H}{\partial p_z}\frac{\partial p_z}{\partial x} = 0 \tag{29}$$

und aus (28) und (29) wegen

$$x' = \frac{\partial H}{\partial p_x} \text{ usw. auch } \frac{d p_x}{d u} = -\frac{\partial H}{\partial x} \text{ usw.}$$

So gewinnt man die sechs „kanonischen" Differentialgleichungen erster Ordnung für den Lichtstrahl:

---

1) a. a. O., S. 191 f.

$$(30)\quad \begin{cases} \dfrac{dx}{du} = \dfrac{\partial H}{\partial p_x}, & \dfrac{dy}{du} = \dfrac{\partial H}{\partial p_y}, & \dfrac{dz}{du} = \dfrac{\partial H}{\partial p_z} \\[2ex] \dfrac{dp_x}{du} = -\dfrac{\partial H}{\partial x}, & \dfrac{dp_y}{du} = -\dfrac{\partial H}{\partial y}, & \dfrac{dp_z}{du} = -\dfrac{\partial H}{\partial z}. \end{cases}$$

Dabei ist für H die aus (27) bestimmte Funktion einzusetzen. Da diese nur bis auf einen Faktor M bestimmt ist, kann man auch in den Gl. (30) HM anstatt M einzetzen. Wenn man das tut, so werden dadurch, weil nach (22) $H = 0$ gilt, die rechten Seiten der Gl. (30) alle mit demselben Faktor M multipliziert. Die Verhältnisse der Differentiale dx, dy, dz, dp_x, dp_y, dp_z werden dadurch nicht geändert. Auf die Gestalt der Lichtstrahlen hat also die Wahl des Faktors M keinen Einfluß, sondern nur auf die Wahl des Parameters u, durch den die einzelnen Punkte des Strahls individualisiert werden. Jeder Wahl von M, also jeder möglichen Annahme über die „Hamiltonsche Funktion“ H ist durch die Gleichungen

$$(31)\qquad du = \frac{dx}{\dfrac{\partial H}{\partial p_x}} = \frac{dy}{\dfrac{\partial H}{\partial p_y}} = \frac{dz}{\dfrac{\partial H}{\partial p_z}}$$

eine Verteilung des Parameters u längs des Lichtstrahls zugeordnet. Wähle ich im isotropen Fall z. B. die Hamiltonsche Funktion in der Gestalt $H = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2} - \frac{1}{v}$, so folgt für den Parameter $du = ds$, wobei $ds = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}$ das Bogenelement längs des Lichtstrahls ist.

(Eingegangen 17. Oktober 1927)

4. *Über die Richtungsverteilung der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen;*

von Fritz Kirchner

Unter diesem Titel habe ich vor einiger Zeit über Messungen mit der Nebelkammermethode berichtet[1]), in denen die Verteilung der Anfangsrichtungen der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen in bezug auf den elektrischen Vektor der Strahlung in der Ebene senkrecht zur Strahlrichtung systematisch untersucht wurde. Dabei hat sich ergeben, daß die Verteilungskurve der Comptonschen Rückstoßelektronen ein (relativ schwaches) Maximum in der Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor zeigt; dieses Resultat wird verständlich, wenn man jedem gestreuten Lichtquantum nach dem Impulserhaltungssatz ein Rückstoßelektron zuordnet, dessen Emissionsrichtung mit der Streustrahlrichtung und der Primärstrahlrichtung in einer Ebene liegt. Anderseits ergab sich für die Richtungsverteilungskurve der lichtelektrischen Emission ein ausgeprägtes Maximum *in* der Richtung des elektrischen Vektors; die Verteilungskurve selbst erwies sich für die lichtelektrische Emission als unabhängig von der Wellenlänge der absorbierten Strahlung im Bereich von 0,3 bis 0,8 ÅE. und von der Ablösungsarbeit der Elektronen im Bereich von etwa 300 bis 3000 Volt. Die Form der Richtungsverteilungskurve für die lichtelektrische Emission ergab sich nach Ausschaltung der wesentlichsten Fehlerquelle als etwas flacher als eine Sinusquadratkurve (Fig. 7 der II. Mitteilung). Die Abweichungen der experimentellen Kurve von der Sinusquadratkurve nach der Seite der schwächeren Konzentration waren zum Teil etwas größer als der nach der Statistik zu erwartende Fehlerbereich; es wurde aber trotzdem Übereinstimmung mit der Sinusquadratkurve angenommen, weil noch zwei Fehlerquellen vorlagen, die zwar zum Teil nach dem Ergebnis der experimentellen Beobachtungen, zum andern Teil nach einfachen Überschlagsrechnungen als unwesentlich erkannt und deshalb nicht näher diskutiert wurden, die aber doch als die wahrscheinliche Ursache der beobachteten kleinen Abweichungen nach ihrer Richtung und abgeschätzten Größe angenommen werden konnten. (S. 532 der II. Mitteilung.) Da nun in neueren Arbeiten von anderer Seite¹) wiederholt die, wie gleich vorweggenommen sei, ganz unzutreffende Behauptung aufgestellt worden ist, die eine der beiden in Frage stehenden Fehlerquellen sei die Ursache für alle Abweichungen von einer *bestimmten* Richtung, die bei den Versuchen sowohl an polarisierten Strahlen²), wie an unpolarisierten Strahlen³) bisher beobachtet worden sind, will ich im folgenden noch einmal etwas näher, als das in meiner Arbeit geschehen ist, auf die Überlegungen eingehen, welche mich veranlaßten, die fragliche Fehlerquelle als unwesentlich nicht näher zu diskutieren.

---

[1]) F. Kirchner, Ann. d. Phys. 81. S. 1113. 1926; 83. S. 521. 1927.

Es handelt sich um die Fehlerquelle Nr. 1 (S. 529 der II. Mitteilung): „Eine Richtungsänderung der Bewegung des Elektrons, bevor es in seiner anfänglichen Bewegungsrichtung eine merkliche Strecke im Gas zurückgelegt hat.“ Als Ursache einer solchen Richtungsänderung können in Frage kommen:

1. Eine allmähliche Richtungsänderung infolge der gewöhnlichen Zusammenstöße mit den Gasmolekülen, wobei erst durch sehr *viele* kleine Einzelablenkungen eine Ablenkung überhaupt merklich wird.

2. Eine plötzliche starke Richtungsänderung infolge eines nahezu zentralen Stoßes des beobachteten Elektrons

   a) auf ein anderes Elektron,

   b) auf einen Atomkern.

Der Fall 1 scheidet von vornherein aus, weil beim Be-

---

1) E. C. Watson, Proc. Nat. Acad. Americ. 13. S. 584. August 1927; vgl. ferner E. C. Watson, Phys. Rev. 29. S. 752. 1927; 30. S. 485. 1927 (Oktober) und Loughridge, Phys. Rev. 30. S. 493. 1927 (Oktober).

2) F. W. Bubb, Phys. Rev. 23. S. 137. 1924; F. Kirchner, Ann. d. Phys. 83. S. 521. 1927.

3) W. Bothe, Ztschr. f. Phys. 26. S. 59. 1924; P. Auger, Journ. d. Phys. 8. S. 85. 1927.

trachten jeder Nebelkammeraufnahme ohne weiteres ersichtlich ist, daß eine Richtungsänderung von dieser Art erst am Ende der Elektronenbahn merklich wird, wo die Geschwindigkeit des Elektrons bereits stark abgesunken ist; aber auch da, wo eine solche Richtungsänderung schon merklich ist, würde man noch ohne Schwierigkeit eine Tangente an die gekrümmte Bahn legen können.

Der Fall 2a) scheidet ebenfalls aus, weil das gestoßene Elektron nach den gewöhnlichen Stoßgesetzen eine Energie von der gleichen Größenordnung wie diejenige des stoßenden Elektrons übernehmen müßte und demnach als Zweigbahn sichtbar werden würde, wenn es dem stoßenden Elektron eine merkliche Richtungsänderung erteilen soll.

Es bleibt demnach nur der Fall 2b): zentraler Stoß auf einen Atomkern. Auf diesen Fall kann man die Rutherfordsche Streuungstheorie anwenden, wie die richtige Bestimmung der Kernladungszahl aus der Häufigkeit der plötzlichen Ablenkungen gezeigt hat.[1] Nach dieser Theorie ist der Bruchteil $K \cdot d\Phi$ aller Elektronen, welcher auf der kleinen Strecke x eine Ablenkung zwischen Φ und $\Phi + d\Phi$ erfährt, gegeben durch:

$$K \cdot d\Phi = \pi \cdot N \cdot x \cdot \left(\frac{eE}{2T}\right)^2 \cdot \cot\frac{\Phi}{2} \cdot \frac{1}{\sin^2\frac{\Phi}{2}}\, d\Phi . \tag{1}$$

Darin bedeutet N die Anzahl der im Kubikzentimeter vorhandenen Atomkerne, e die Elektronenladung, E die Kernladung und T die kinetische Energie des Elektrons. Berücksichtigt man noch, daß die eine Richtung des elektrischen Vektors vor der entgegengesetzten nicht ausgezeichnet ist, so kann man noch den Ablenkungswinkel 180—Φ hinzunehmen und erhält dann für die Wahrscheinlichkeit einer Ablenkung Φ (bzw. $180 - \Phi$):

$$\left\{\begin{aligned} K \cdot d\Phi &= \pi \cdot N \cdot x \cdot \left(\frac{eE}{2T}\right)^2 \\ &\cdot \left\{\cot\frac{\Phi}{2} \cdot \frac{1}{\sin^2\frac{\Phi}{2}} + \cot\left(\frac{180-\Phi}{2}\right) \cdot \frac{1}{\sin^2\left(\frac{180-\Phi}{2}\right)}\right\} \cdot d\Phi . \end{aligned}\right. \tag{2}$$

In bezug auf diese Gleichung befinde ich mich in Übereinstimmung mit E. C. Watson1); ich befinde mich außerdem auch in Übereinstimmung mit ihm in bezug auf die Feststellung, daß die Messungen von Bubb ebenso wie meine früheren Messungen einen steileren Anstieg zeigten wie die Sinusquadratkurve.2)

---

[1] Z. B. C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. 104. S. 206. 1923.

Nach Watson soll nun aber der Ausdruck für K die ganze Verteilungskurve darstellen; er zeigt in seiner Fig. 2, daß, wenn man K für die Abszisse $\varphi = 45$ (vom elektrischen Vektor aus gerechnet) so wählt, daß es auf die experimentelle Kurve fällt, dann auch die Werte von K für $\Phi = 90 - 50$ und für $\Phi = 40$ auf die experimentelle Kurve fallen. Aber schon der Punkt K für $\varphi = 30$ liegt sehr weit von der experimentellen Kurve entfernt; leider ist nicht angegeben, wo die nicht mehr gezeichneten Punkte hinfallen würden, — für den Punkt K auf $\Phi = 10^0$ würde sich nämlich im Maßstab der Fig. 23) eine Ordinate von rund 7 Metern ergeben! Unter diesen Umständen kann man doch wohl schwerlich behaupten, daß der angegebene Ausdruck für K die *„Form* der lateralen Verteilungskurve mit überraschender Genauigkeit darstellt“ (a. a. O. S. 587).

Wie steht es nun mit der absoluten Größe der Ausbreitung, die durch K gegeben wird, und von der Watson ebenfalls Übereinstimmung mit der Erfahrung behauptet, ohne allerdings zahlenmäßige Belege dafür zu geben? Wir wollen berechnen, welcher Bruchteil der Elektronen, die zu Anfang eine gemeinsame Bewegungsrichtung haben mögen (nämlich die Richtung des elektrischen Vektors), auf einer bestimmten kleinen Strecke x eine bestimmte Ablenkung erleidet, die infolge der Kleinheit der Strecke x nicht mehr beobachtet werden kann. Der Bruchteil der Elektronen, die eine Ablenkung *größer* als Φ_0 erleiden, ist nämlich gegeben durch:

$$(3)\qquad \int\limits_{\Phi=\Phi_0}^{\Phi=\frac{\pi}{2}} K\,d\Phi = \pi \cdot N \cdot x \cdot \left(\frac{e\,E}{2\,T}\right)^2 \cdot \left\{\cot^2\frac{\Phi_0}{2} - \cot^2\frac{180-\Phi_0}{2}\right\}.$$

Zunächst sollte hiernach die Anzahl der Elektronen, welche

---

1) E. C. Watson, Proc. Nat. Acad. 13. S. 587. 1927.

2) F. Kirchner, Phys. Ztschr. 27. S. 800. 1926 und Ann. d. Phys. 83. S. 524. 1927.

3) Proc. Nat. Acad. 13. S. 586. 1927.

z. B. eine Anfangsrichtung besitzen, die um mehr als 45° von der Richtung des elektrischen Vektors abweicht, proportional sein dem Quadrat der Kernladungszahl $Z = \frac{E}{e}$ und dem Quadrat der Wellenlänge $\lambda = \frac{h \cdot c}{T}$ der Röntgenstrahlen. Experimentell ließ sich aber zwischen $Z = 7$ (Stickstoff der Luft) und $Z = 18$ (Argon) kein Unterschied feststellen, trotzdem die Zerstreuung im Argon hätte $\left(\frac{18}{7}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} = 3{,}3$ mal so stark sein sollen, wie in Luft. Andererseits ergaben auch die Auswertungen zweier verschiedener Wellenlängengebiete, deren eines bei 0,35 ÅE. und deren anderes bei 0,6 ÅE. seinen Schwerpunkt hatte, keinen Unterschied (Fig. 2 der II. Mitteilung), trotzdem die Zerstreuung im zweiten Falle rund $\left(\frac{0{,}6}{0{,}35}\right)^2 = 3$ mal so stark hätte sein sollen. Aus diesen Tatsachen hatten wir geschlossen, daß die Messungen durch Zerstreuung nicht wesentlich beeinflußt sein konnten.

Um den Absolutwert der Zahl der um einen bestimmten Mindestwinkel abgelenkten Elektronen zu bestimmen, muß man eine Annahme machen über die Größe von x. Watson nimmt diese Größe zu 0,8 mm an; dies erscheint mir aber zu hoch gegriffen zu sein, da man bei guten Aufnahmen den Verlauf der Elektronenspur schon an den ersten Zehntelmillimetern erkennen kann. Wir wollen trotzdem x zu $^1/_2$ mm annehmen und erhalten dann aus Gleichung (3) für den Bruchteil der Elektronen, die durch Streuung in Stickstoff von $^3/_4$ Atmosphärendruck auf einer Strecke $x = 0{,}05$ ccm eine Ablenkung von mehr als z. B. 57,5° erfahren, wenn ihre Geschwindigkeit zu rund 30000 Volt ($\lambda \approx 0{,}4$ ÅE.) angenommen wird:

$$\frac{\pi \cdot 5{,}5 \cdot 10^{19} \cdot 0{,}75 \cdot 0{,}05 (4{,}77 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 49 \cdot 300^2}{4 \cdot (30000)^2} \cdot \left(\cot^2 \frac{57{,}5^0}{2} - \cot^2 \frac{180 - 57{,}5}{2}\right) = 0{,}0054,$$

d. h. nur 0,54 Proz., oder bei einer Gesamtzahl von 400 ausgemessenen Spuren nur 2 Elektronenspuren dürften um mehr als 45°[1]) von der Richtung des elektrischen Vektors abweichen;

---

[1]) Die Streuung erstreckt sich auf einen Kegel mit dem Öffnungswinkel > 57,5°; die Auswertung mißt aber die Projektion der Kegelmantellinien auf die Ebene senkrecht zur Strahlrichtung, also im Mittel 45°.

nach dem Experiment zeigen aber von 400 Spuren etwa 80—100 eine größere Abweichung als 45°. Wenngleich die theoretische Zahl für Argon 3,3 mal so hoch ist wie für Stickstoff, so bleibt sie doch mit 7 Elektronen gegenüber 80—100 noch wesentlich unter der statistischen Fehlergrenze. Übrigens macht aber der Verlauf der experimentellen Verteilungskurve in der Nähe des elektrischen Vektors sehr wahrscheinlich, daß der Einfluß der Zerstreuung auf die Auswertungsresultate noch kleiner ist, als er hier angenommen wurde; der immer noch steile Anstieg der integralen Verteilungskurve in Fig. 7 der II. Mitteilung in der Nähe des elektrischen Vektors müßte nämlich sonst entweder doch noch auf subjektive Bevorzugung der Richtung des elektrischen Vektors bei der Auswertung oder auf eine zufällige (statistische) Häufung zurückgeführt werden, die aber beide nach meinem Ermessen ziemlich unwahrscheinlich sind.

In gleicher Weise und zum Teil a fortiori unhaltbar ist der Versuch, die Richtungsverteilung als durch Streuung verursacht zu deuten, gegenüber den Experimenten an unpolarisierten Strahlen von W. Bothe und P. Auger. Bei den Versuchen z. B. von P. Auger mit 80 KV-Strahlen in Wasserstoff mit Argonzusatz müßten, wenn die Richtungsverteilung nur durch Streuung zustande käme, nach dem obigen Ausdruck für $\int K\, d\, \Phi$ mehr als 99 Proz. der gesamten Elektronenemission innerhalb eines Kegels mit dem Öffnungswinkel 5 Grad um eine feste Richtung liegen.

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß auch die neuesten Messungen[1]) von Loughridge, der im gleichen Laboratorium wie Watson arbeitet und in gleicher Weise wie dieser die Richtungsverteilung durch Zerstreuung erklären will[2]), in selten schöner und klarer Weise die Unhaltbarkeit der Watsonschen Hypothese demonstrieren, wenn man sie richtig interpretiert. Loughridge hat an unpolarisierten Röntgenstrahlen die Verteilung der Anfangsrichtungen der Photoelektronen in bezug auf die Strahlrichtung gemessen, und zwar an 91 Spuren[3]) in Wasserstoff, 123 in Luft und 231 in

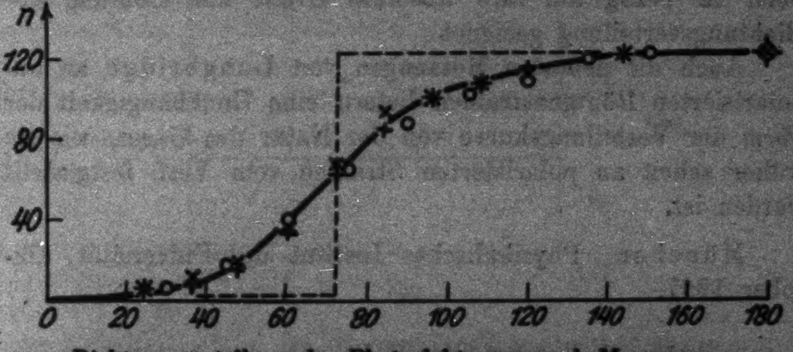
---

1) Loughridge, Phys. Rev. 30. S. 488. 1927 (Oktober).

2) Loughridge, Phys. Rev. 30. S. 493. 1927.

3) In der Fig. 2 von Loughridge sind nicht 91, sondern nur 89 Messungen eingetragen!

Argon. Das Resultat seiner Messungen gibt er in der Weise an, daß er die Zahl der in einen bestimmten Winkelbereich (12°, bzw. 15°) fallenden Anfangsrichtungen als Funktion desjenigen Winkels aufträgt, den dieser Winkelbereich mit der Strahlrichtung bildet. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß die rein statistischen Schwankungen das Resultat stark beeinflussen, weil die Zahl der in die einzelnen Winkelbereiche fallenden Spuren recht klein bleibt. Die größte beim Wasserstoff überhaupt auftretende Ordinate ist 24; diese Ordinate ist also infolge der statistischen Schwankungen schon mit einem mittleren Fehler von mindestens $\sqrt{\frac{1}{24}}$, d. h. mehr als 20 Proz. behaftet. Diese Fehlerquelle kann man verringern, wenn man aus den Beobachtungen zunächst nicht die differentiale, sondern die integrale Verteilungskurve ermittelt.[1]) Dies habe ich mit den Beobachtungen von Loughridge an Hand seiner Fig. 2 (a. a. O.) durchgeführt; als Resultat ergibt sich die folgende Figur, in der die Beobachtungen in Wasserstoff (×) und Argon (+) im *gleichen* Maßstab aufgetragen sind wie diejenigen in Luft (○).



Richtungsverteilung der Photoelektronen nach Messungen von Loughridge (Phys. Rev. 30. S. 492. Oktober 1927) in bezug auf die Strahlrichtung
in Wasserstoff: ×
in Luft: ○
in Argon: +

Die Kurve habe ich nach Gutdünken durch sämtliche Beobachtungspunkte gelegt. Die Figur zeigt klar und deutlich,

---

1) Vgl. P. Auger, Journ. d. Phys. 8. S. 85. 1927; F. Kirchner, Ann. d. Phys. 83. S. 521. 1927.

daß auch die neuesten Beobachtungen von **Loughridge** eine Unabhängigkeit der Form der Verteilungskurve von der Natur des Gases liefern, wie sie früher schon an polarisierten Strahlen vom Verf. festgestellt worden ist. Würde die ganze Verteilung durch Zerstreuung verursacht sein, so müßten die Tangenten des am stärksten ansteigenden mittleren Kurventeiles sich beim Wasserstoff und Argon nach Gleichung (2) auf S. 901 ungefähr wie 75 : 1 [1]) verhalten; d. h. aber, wenn die Kurve des Argons durch die Beobachtungen gegeben ist, dann müßte diejenige des Wasserstoffs den in der Figur gestrichelt (------) gezeichneten Verlauf haben.

Zusammenfassung

Die in der Wilsonkammer beobachtete Richtungsverteilung der von Röntgenstrahlen emittierten Elektronen kann nicht, wie dies neuerdings von **E. C. Watson** versucht wurde, als durch Zerstreuung im Gas verursacht gedeutet werden; die Zerstreuung ist weder in bezug auf ihre Winkelabhängigkeit, noch in bezug auf ihre absolute Größe zur Deutung der Richtungsverteilung geeignet.

Auch die neuesten Messungen von **Loughridge** an unpolarisierten Röntgenstrahlen liefern eine Unabhängigkeit der *Form* der Verteilungskurve von der Natur des Gases, wie sie früher schon an polarisierten Strahlen vom Verf. festgestellt worden ist.

München, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1927.

---

[1]) Besäße die Kammer reine H_2-Füllung, dann würde dieses Verhältnis nach Gleichung (2) gegeben sein durch $18^2 : 2 = 162 : 1$; wegen des Wasserdampfes, dessen Druck etwa 20 mm betragen mag, ermäßigt sich das Verhältnis ungefähr auf die oben angegebene Zahl.

(Eingegangen 7. November 1927)

5. *Elektrizitäts- und Wärmeleitung der Metalle als Probleme der freien Weglänge;*

von G. Borelius

Im folgenden soll kurz gezeigt werden, daß die experimentellen Erfahrungen betreffend die Elektrizitäts- und Wärmeleitung der legierten oder verfestigten Metalle in ihren Beziehungen zueinander und zu denen der reinen Metalle sich mit Hilfe des Begriffs der freien Weglänge sehr einfach systematisieren und überblicken lassen. Dabei geht auch hervor, daß die Resultate einer neulich veröffentlichten schönen experimentellen Untersuchung von **Grüneisen** und **Goens**[1]) sich in anderer Weise deuten lassen, als sie von diesen Autoren gedeutet wurden.

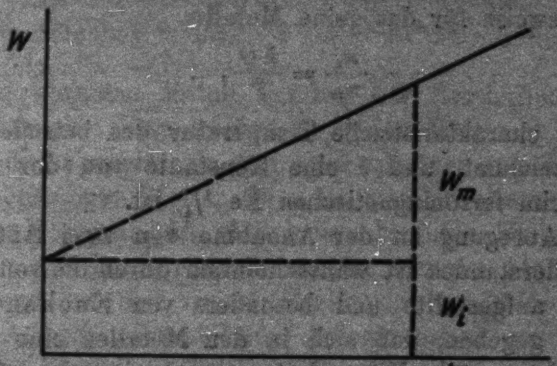


Fig. 1

Die wichtigsten Resultate von **Grüneisen** und **Goens** können mit Hilfe der Fig. 1 beschrieben werden. Die Figur gibt bei konstanter Temperatur die Abhängigkeit des spezifischen Wärmewiderstandes w von dem Verhältnis des spezifischen elektrischen Widerstandes ϱ zur absoluten Temperatur T. Proben desselben Metalles von verschiedener Reinheit, Verfestigung und Korngröße gaben Punkte auf einer, in der Figur voll ausgezogenen, Geraden (Gesetz der isothermen Geraden). Die Fortsetzung dieser Geraden trifft immer die w-Achse an der positiven Seite. Die Verfasser zerlegen nun (vgl. Fig. 1) den Wärmewiderstand jeder Probe in zwei Teile, einen metallischem w_m und einen nichtmetallischem w_i, d. h.

---

[1]) E. **Grüneisen** und E. **Goens**, Ztschr. f. Phys. 44. S. 615. 1927.

$$w = w_m + w_i. \tag{1}$$

Wird nur der metallische Anteil berücksichtigt, bekommt die Konstante des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes

$$\frac{\varrho}{w_m T} = Z, \tag{2}$$

die sich aus der Neigung der Geraden ergibt, bei tiefen Temperaturen bei allen untersuchten Metallen nahe denselben Wert, und zwar den von Drude berechneten. Weiter gilt schätzungsweise für das reine Metall

$$\frac{w_i}{w_m} = \frac{k\Theta}{T}, \tag{3}$$

wo Θ die charakteristische Temperatur des betreffenden Metalles bezeichnet, und k eine Konstante von der Größe $^1/_6$ bis $^1/_3$ (beim ferromagnetischen Fe $^1/_4$) ist.

Die Anregung zu der Annahme von zwei Anteilen des Wärmewiderstandes ist wahrscheinlich durch die von Königsberger[1]) aufgestellte und besonders von Eucken gestützte Annahme gegeben, daß sich in den Metallen eine den Elektronen zukommende Wärmeleitung und eine dem Atomgitter zukommende überlagern. Die beiden Annahmen sind indessen nicht identisch, schließen vielmehr einander gegenseitig aus, denn es können nicht gleichzeitig die Wärmeleitungsanteile und die Wärmewiderstandsanteile additiv sein. Die von Grüneisen und Goens behauptete Additivität der Anteile des Wärmewiderstandes würde voraussetzen, daß die Metalle an sich eine unendlich große Wärmeleitung besäßen, die teils durch die Elektronen, teils durch andere Ursache gestört werden könnte. (Ich habe selbst früher aus der Annahme, daß die Elektronenbewegungen eine Ursache zum thermischen

---

1) J. Königsberger, Phys. Ztschr. 8. S. 237. 1907.

Widerstand statt zur Wärmeleitung sein sollte, eine Ableitung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes versucht[1]), halte aber jetzt diese Annahme für wenig wahrscheinlich). Mit der folgenden Deutung der Resultate von Grüneisen und Goens finden wir keinen Grund für eine solche Zerlegung des Wärmewiderstandes.

Wir wenden uns nun zuerst der Elektrizitätsleitung zu und machen die folgenden Ansätze, deren Gültigkeit zum größten Teil schon recht allgemein angenommen worden ist:

1. Der elektronentheoretische Ausdruck für die Leitfähigkeit enthält die mittlere freie Weglänge als Faktor. Dies ist den meisten bisherigen Theorien gemeinsam.

2. Im reinen, unverfestigten Einkristall wird die freie Weglänge von den Wärmebewegungen im Gitter begrenzt und nimmt deshalb mit wachsender Temperatur ab. Diese Annahme ist zuerst von W. Wien[2]) aufgestellt und begründet worden.

3. Im unreinen Metall kommt (bei Mischkristallbildung) hierzu noch eine Begrenzung der freien Weglänge durch die Wirkung der Fremdatome und zwar in einer von der Temperatur unabhängigen Weise. Dies ist eine Erweiterung des Ansatzes von Höjendahl[3]), daß beim absoluten Nullpunkte die Elektronen sich längs einer Atomreihe frei von Atom zu Atom bewegen und daß ihre freien Weglängen erst beim Übergang zwischen Atomen verschiedener Art gebrochen werden. Wir lassen aber hier die speziellen Annahmen über die Art der Elektronenbewegung, die in dem Ansatz von Höjendahl enthalten sind, beiseite, da sie jedenfalls für die hier zu besprechenden Erscheinungen nicht wesentlich sind.

4. Im verfestigten Metalle werden die freien Weglängen auch in einer von der Temperatur unabhängen Weise durch die bei der Bearbeitung hervorgerufenen Störungen (Gleitebenen u. dgl.) im Gitter begrenzt. Dieser an sich sehr wahrscheinliche Ansatz, der vielleicht nicht früher gemacht worden ist, wird durch die weitgehende Ähnlichkeit der Wir-

---

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 57. S. 278. 1918.

2) W. Wien, Vorlesungen über neuere Probleme der Theor. Physik, S. 29. Leipzig 1913.

3) K. Höjendahl, Phil. Mag. 48. S. 349. 1924.

kungen von Verunreinigungen und Verfestigung gestützt. Im feinkristallinen Materiale ist dann eine solche störende Einwirkung auch bei den Korngrenzen, bei denen metallischer Kontakt besteht, zu erwarten.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die freie Weglänge eines beliebigen fortschreitenden Leitungselektrons innerhalb eines bestimmten kleinen Abstandes von der Größenordnung eines Atomabstandes beendet werden soll, sei im reinen Einkristall S_t. Im unreinen und verfestigten Vielkristall kommt hierzu noch die Wahrscheinlichkeit S_k, die die Summe der Wahrscheinlichkeiten für Bruch durch Fremdatome, Störungen im Gitter und Korngrenzen ausmacht und die von der Temperatur unabhängig angenommen werden muß. Bei tiefen Temperaturen und ziemlich reinen Metallen, wo die Wahrscheinlichkeiten S_t und S_k noch klein sind, können wir sie, ohne wesentlichen Fehler zu machen, einfach addieren, und die mittlere freie Weglänge L wird bis auf Längen der Größenordnung des Atomabstandes dieser Wahrscheinlichkeitssumme umgekehrt proportional[1]), d. h. es ist

$$\frac{1}{L} = \text{Konst.}\,(S_t + S_k). \tag{4}$$

Der spezifische elektrische Widerstand ϱ ist nun proportional $1/L$ und wir schreiben

$$\varrho = \alpha\,(S_t + S_k) = \alpha\,S_t + \alpha S_k, \tag{5}$$

$\alpha\,S_t$ wird somit der Widerstand des reinen Einkristalles, $\alpha\,S_k$ der sogenannte Zusatzwiderstand. Aus der experimentellen Erfahrung, daß der Zusatzwiderstand nur wenig von der Temperatur abhängt, schließen wir, da S_k konstant ist, daß auch die Größe α angenähert unabhängig von der Temperatur sein muß. Die charakteristische Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der reinen Metalle ist somit im wesentlichen S_t zuzuschreiben.

Wir gehen dann zur Wärmeleitung über und machen zunächst nur die Annahme, daß auch der Wärmetransport im Metalle von einer mittleren freien Weglänge bestimmt wird, deren Größe teils von der Wahrscheinlichkeit S_t' für Bruch des freien Wärmetransports durch die Wärmebewegungen der

---

[1]) Vgl. G. Borelius, Ann. d. Phys. 77. S. 109. 1925.

Atome, teils von der Wahrscheinlichkeit S_k' für Bruch durch Fremdatome und Unregelmäßigkeiten im Gitter begrenzt wird. Das Gesetz von Wiedemann-Franz läßt vermuten, daß diese Wahrscheinlichkeiten mit den entsprechenden S_t und S_k bei der Elektronenbewegung recht eng verknüpft sein müssen. Wir machen doch hierüber keine besondere Annahme, sondern überlassen es, den folgenden Vergleich mit der Erfahrung zu zeigen, worin diese Verknüpfung besteht. Zum Vergleich mit dem elektrischen Widerstande eignet sich am besten das Produkt $w\,T$ aus Wärmewiderstand und absoluter Temperatur, das, von ganz tiefen Temperaturen abgesehen, ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie der elektrische Widerstand aufweist. Wir schreiben in Analogie mit der Gleichung (2)

$$w\,T = \beta\,(S_t' + S_k') = \beta\,S_t' + \beta\,S_k'. \tag{6}$$

Die Zusatzgröße $\beta\,S_k'$ ändert sich erfahrungsgemäß auch hier recht wenig mit der Temperatur und β ist, da S_k' unabhängig von der Temperatur sein muß, als angenähert konstant anzusehen. Der mit der absoluten Temperatur angenähert proportionale Zuwachs von $w\,T$ bei den reinen Metallen bei höheren Temperaturen ist somit im wesentlichen dem Faktor S_t' zuzuschreiben.

Wir können deshalb zunächst die Übereinstimmung zwischen S_t und S_t' konstatieren, daß sie beide (bei nicht ferromagnetischen Metallen) bei hohen Temperaturen angenähert proportional mit T anwachsen.

Vergleichen wir dann die zwei Gleichungen (5) und (6) mit den Erfahrungen von Grüneisen und Goens, ergibt sich folgendes:

1. Das „Gesetz der isothermen Geraden“, das wir auch so formulieren können, daß bei gegebener Temperatur für Proben verschiedener Reinheit und Verfestigung eine lineare Beziehung zwischen $w\,T$ und ϱ besteht, gibt wegen (5) und (6) eine lineare Beziehung auch zwischen S_k und S_k'. Da im reinen unverfestigten Einkristall beide gleich Null sein müssen, folgt hieraus Proportionalität zwischen S_k und S_k'. Einen mit der Natur von S_k und S_k' verträglichen physikalischen Sinn bekommt diese Proportionalität nur in dem speziellen Falle, daß

$$S_k' = S_k \tag{7}$$

ist. Die Ursache zu dem „Gesetz der isothermen Geraden“ ist somit nach dieser Auffassung einfach die, daß der freie Transport sowohl von Elektronen als Wärmeenergie bei den Fremdatomen und Störungsflächen im Gitter gebrochen wird. (Das Gesetz würde besonders leicht verständlich sein, wenn die Wärmeenergie von den Elektronen getragen oder jedenfalls mit den Elektronen mitbewegt sein sollte.)

2. Die Umstände, unter denen Grüneisen und Goens das Gesetz von Wiedemann-Franz-Lorenz erfüllt fanden, sind wegen (7), wie man sich durch eine einfache Rechnung leicht überzeugen kann, damit gleichbedeutend, daß bei tiefen Temperaturen

$$\frac{\alpha}{\beta} = Z \tag{8}$$

gleich dem Drudeschen Wert der Konstanten dieses Gesetzes wird, d. h. das Gesetz würde bei tiefen Temperaturen gut erfüllt gewesen sein, wenn die thermischen und elektrischen mittleren freien Weglängen, bzw. die Größen S, gleich gewesen wären, denn in diesem Falle sollte nach (5) und (6)

$$\frac{\varrho}{w\,T} = \frac{\alpha}{\beta}$$

gewesen sein.

3. Die Erfahrung, daß die isotherme Gerade die w-Achse in der Figur an der positiven Seite schneidet, zeigt, wenn (7) gültig ist, daß bei gegebener Temperatur

$$S_t' > S_t \tag{9}$$

sein muß. Weiter folgt aus den Gleichungen (1), (2), (3), (5), (6) und (8), wenn berücksichtigt wird, daß bei reinen Metallen $S_k' = S_k = 0$ ist, nach einfacher Umformung die schätzungsweise gültige Beziehung

$$\frac{S_t'}{S_t} = 1 + k\,\frac{\Theta}{T}. \tag{10}$$

S_t nimmt somit gegen S_t' mit abnehmender Temperatur an Gewicht ab.

Während die unter 1. und 2. erwähnten experimentellen Erfahrungen von unserem Gesichtspunkt aus eine sehr einfache Erklärung erhalten, mögen die Resultate unter 3. zunächst befremdend erscheinen. Eben diese Beziehungen eröffnen aber eine interessante Aussicht, die Erfahrungen bei höheren Temperaturen mit denen über die Supraleitung zu verknüpfen. Sie sagen nämlich aus, daß die bei tiefen Temperaturen häufigsten Energieumsetzungen die für die Elektrizitätsleitung maßgebenden Elektronenbewegungen nicht beeinflussen. Es ist dann nicht mehr so ganz überraschend, daß die elektrische Leitfähigkeit bei den supraleitenden Metallen ins Unendliche wachsen kann, während die Wärmeleitung noch im supraleitenden Gebiete normale Werte aufweist. Ganz unaufgeklärt bleibt wohl immer noch die Steilheit der Widerstandsanstiege im Sprungpunkte und die Lagen dieser Punkte. Vielleicht können genaue Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit von S_t und S_t' darüber Aufschluß geben.

Wir haben die obigen Ausführungen so allgemein als möglich gehalten und uns keine speziellen Modelle der Leitung angeschlossen, und zwar, weil wir hervorheben wollen, daß die erhaltenen Beziehungen allgemeinere Gültigkeit haben können als irgendein zurzeit bestehendes Modell. Vielleicht ist aber die Darstellung dadurch etwas abstrakt geworden, und es mag aufklärend sein, die Möglichkeiten zu besprechen, unsere Auffassung mit dem augenblicklich rechnerisch am weitesten durchgeführten Elektronenmodell der Leitung, die neulichst veröffentlichte Modifikation der Drude-Lorentzschen Elektronengastheorie durch Sommerfeld[1]) zu vereinigen. Sommerfeld betrachtet das Elektronengas als in bestimmter Weise entartet und erreicht dadurch wesentliche Vorteile gegenüber der älteren Theorie. Die Konstante des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes erhält einen mit den experimentellen Resultaten gut verträglichen Wert recht nahe dem Drudeschen, der Anteil der Elektronenenergie zur spezifischen Wärme wird klein, und die thermoelektrischen Größen werden von richtiger Größenordnung. Wir können hierzu den von unserem Gesichtspunkt aus grundwesentlichen Vorteil hinzufügen, daß die mittlere freie Weglänge im Ausdrucke für die spezifische Leitfähigkeit ($1/\varrho$) mit einem von der Temperatur unabhängigen Ausdrucke multipliziert erscheint (in der alten Theorie war darin noch der Faktor $\sqrt{T}$ enthalten). Dies stimmt mit der

---

1) A. Sommerfeld, Die Naturwissensch. 15. S. 825. 1927.

Forderung an Konstanz der Größe α in unserer Gleichung (5), zu der wir gekommen waren, überein. Für die zukünftige Prüfung der Theorie ist es auch von Bedeutung, daß die mittlere freie Weglänge direkt berechnet werden kann. Es ergibt sich z. B. für Silber bei 0°C etwa $L = 700$ Å. Die Sommerfeldsche Theorie erklärt wie jede Theorie, die eine Übertragung der Wärme direkt durch die Elektronen annimmt, ohne weiteres unsere Gleichungen (7), und die Gleichung (8) folgt mit der Ableitung des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes. Die Gleichungen (9) und (10) erfordern dagegen z. B. die zusätzliche Annahme, daß die Leitungselektronen Energie quantenmäßig aufnehmen und abgeben können, ohne daß ihre Richtung und ihre im elektrischen Felde erhaltene zusätzliche Energie verloren geht. Wir erwähnen in diesem Zusammenhange auch, daß zwei alte Schwierigkeiten der Elektronengastheorie durch die Arbeit von Sommerfeld noch nicht geklärt worden sind, nämlich der Mangel an Verständnis der Verschiedenheit der thermoelektrischen Größen in verschiedenen Richtungen der nicht regulären Metallkristalle, sowie die charakteristischen Gesetzmäßigkeiten der Leitung in metallischen Mischkristallen.

Als radikaler Gegensatz und vielleicht zurzeit wichtigster Konkurrent der Elektronengastheorie steht der oben erwähnte Ansatz von Höjendahl, nach dem sich die Elektronen längs der Atomreihen bewegen sollten. Der Ansatz hat deshalb besonderes Gewicht, weil er in unmittelbarer Weise die Gesetzmäßigkeiten der Elektrizitätsleitung in den Mischkristallen erklärt. Auch hier läßt sich die mittlere freie Weglänge auf einen Umweg berechnen. So wurde[1]) für Silber bei 0°C L zu 24 Atomabständen berechnet. Die Theorie ist aber in anderen Richtungen noch wenig ausgeformt worden.

Stockholm, November 1927.

---

[1]) G. Borelius, a. a. O. 1925.

(Eingegangen 10. November 1927)

6. *Wellenmechanische Eigenwertprobleme und Integration durch Reihen;*

von F. Brouwer

1. Allgemeines

In diesen Annalen hat K. Bechert[1]) darauf hingewiesen, daß zur Berechnung der Eigenwerte in den Randwertproblemen der Wellenmechanik zwei Methoden angewandt worden sind. Die zweite Methode, wonach die fragliche Differentialgleichung direkt durch einen Potenzreihenansatz integriert wird, soll hier untersucht werden. Es sei in der Differentialgleichung

$$\sum F_p(x) \cdot y^{(p)} = 0 \qquad p = 0,\ 1 \ldots n. \tag{1}$$

$F_p(x)$ ein Polynom in x mit nur 2 Gliedern, (1) also eine Differentialgleichung der Form

$$\sum (a_p x^{k_p} + b_p x^{l_p}) \cdot y^{(p)} = 0 \qquad p = 0,\ 1 \ldots n, \tag{2}$$

worin wir voraussetzen, daß $k_p > l_p$. Setzt man in (2)

$$y = \sum A_m x^m, \tag{3}$$

so findet man eine Koeffizientenrelation. Hierin werden nur zwei verschiedene Koeffizienten auftreten, wenn:

$$\left\{\begin{aligned} & k_{n-p} - (n-p) = k_0 \\ & k_{n-p} - (n-p) = l_0 \qquad p = 0, 1, 2 \ldots n, \end{aligned}\right. \tag{4}$$

was sich leicht nachprüfen läßt. Nun ist

$$\left\{\begin{aligned} & a_{n-p} x^{k_{n-p}} y^{(n-p)} \\ & = a_{n-p} \sum m(m-1) \ldots (m-n+p+1) A_m x^{m-n+k_{n-p}+p}, \end{aligned}\right. \tag{5}$$

also wegen (4)

$$\left\{\begin{aligned} & a_{n-p} x^{k_{n-p}} y^{(n-p)} \\ & = a_{n-p} \sum m(m-1) \ldots (m-n+p+1) A_m x^{m+k_0}. \end{aligned}\right. \tag{6}$$

Der Koeffizient von x^{m+k_0} aus dem „k-Teil" von (2) ist also nach Einführung von (3) in (2):

---

[1]) K. Bechert, Ann. d. Phys. 83. S. 905. 1927.

$$(7)\quad \begin{cases} A_m\{a_0 + a_1 m + a_2 m(m-1) + \dots \\ \qquad + a_n m(m-1)\dots(m-n+1)\} \end{cases}$$

und der Koeffizient von x^{m+l_0} aus dem „l-Teil“:

$$(8)\quad \begin{cases} A_m\{b_0 + b_1 m + b_2 m(m-1) + \dots \\ \qquad + b_n m(m-1)\dots(m-n+1)\}. \end{cases}$$

Den Koeffizienten von x^{m+l_0} aus dem „k-Teil“ bekommt man, wenn man in (7) m durch $(m-k_0+l_0)$ ersetzt, also:

$$(9)\quad \begin{cases} A_{m+l_0-k_0}\{a_0 + a_1(m+l_0-k_0) \\ \qquad + a_2(m+l_0-k_0)(m+l_0-k_0-1) + \dots \\ \qquad + a_n(m+l_0-k_0)\dots(m+l_0-k_0-n+1)\}. \end{cases}$$

Die Form zwischen {} in (8) und (9) nennen wir B_m bzw. $B_{m+l_0-k_0}$. Dann ist die fragliche Koeffizientenrelation:

$$A_m B_m + A_{m+l_0-k_0} B_{m+l_0-k_0} = 0$$

oder

$$(10)\quad A_m = -\frac{B_{m+l_0-k_0}}{B_m}\cdot A_{m+l_0-k_0}.$$

Die beiden B sind Polynome in m.

$$(11)\quad B_m = b_n m^n + \dots, \qquad B_{m+l_0-k_0} = a_n m^n + \dots.$$

Für den Quotienten von zwei aufeinanderfolgenden Gliedern der Reihe hat man

$$\frac{U_m}{U_{m+l_0-k_0}} = \frac{A_m x^m}{A_{m+l_0-k_0} x^{m+l_0-k^0}}$$

$$= \frac{A_m}{A_{m+l_0-k_0}} x^{k_0-l_0} = -\frac{B_{m+l_0-k_0}}{B_m} x^{k_0-l_0}$$

und dann ist wegen (11)

$$(12)\quad \lim_{m=\infty}\left|\frac{U_m}{U_{m+l_0-k_0}}\right| = \frac{|a_n|}{|b_n|} x^{k_0-l_0}.$$

Die Reihe ist also konvergent für

$$\frac{|a_n|}{|b_n|} x^{k_0-l_0} < 1$$

oder

$$(13)\quad x^{k_0-l_0} < \frac{|b_n|}{|a_n|}.$$

Nun folgt aus (4) $k_n - l_n = k_0 - l_0$, und das Konvergenzkriterium wird

$$(14)\quad x^{k_n-l_n} < \frac{|b_n|}{|a_n|}.$$

Aus (14) folgt also, daß man aus dem Koeffizienten $(a_n x^{k_n} + b_n x^{l_n})$ *von* $y^{(n)}$ *in (3) schon ersehen kann, für welche Werte von* x *die fragliche Reihe konvergieren wird.*

Weiter ergibt sich aus (14), daß die Reihe für alle endlichen Werte von x konvergent ist, wenn $a_n = 0$.

Für $b_n = 0$ ist unser Verfahren unbrauchbar.

B_m ist ein Polynom des n-ten Grades in m. Also

$$B_m = b_n(m - m_1)(m - m_2)\ldots(m - m_n),$$

worin die m_p die Wurzeln sind von $B_m = 0$.[1]

Die Koeffizientenrelation wird jetzt:

$$A_m = \frac{-B_{m+l_0-k_0}}{b_n(m - m_1)(m - m_2)\ldots(m - m_n)} A_{m+l_0-k_0}.$$

Dies ergibt n verschiedene Reihen bzw. anfangend mit

$$x^{m_1},\ x^{m_2},\ \ldots\ x^{m_n}.$$

Diese Reihen bilden ein Fundamentalsystem, wenn $m_p \neq m_q$.

2. Die Laplacesche Differentialgleichung

Wenn eine Differentialgleichung nicht das Kriterium (4) befriedigt, ist es oft möglich, sie durch eine Transformation in die verlangte Form zu bringen. So auch die Laplacesche Differentialgleichung

$$U'' + \left(a_0 + \frac{a_1}{x}\right) U' + \left(b_0 + \frac{b_1}{x}\right) U = 0. \tag{15}$$

setzt man

$$U = e^{\alpha x} V,$$

so geht (15) über in:

$$V'' + \left(2\alpha + a_0 + \frac{a_1}{x}\right) V' + \left(\alpha^2 + \alpha a_0 + b_0 + \frac{a_1 \alpha + b_1}{x}\right) V = 0. \tag{16}$$

Wir wählen nun α so daß

$$\alpha^2 + \alpha a_0 + b_0 = 0 \tag{17}$$

und schreiben dann für (16)

$$V'' + \left(c + \frac{a_1}{x}\right) V' + \frac{d}{x} V = 0. \qquad \left\{\begin{array}{l} c = 2\alpha + a_0 \\ d = \alpha a_1 + b_1 \end{array}\right. \tag{18}$$

Hier ist $a_n = 0$ [vgl. (14)]; *also konvergiert die Reihe für jedes endliche* x.

---

[1] Die Gleichung $B_m = 0$ ist genau die determinierende Fundamentalgleichung bei der Methode mittels komplexer Integration.

Jetzt machen wir den Potenzreihenansatz, und wir erhalten dann für Koeffizientenrelation

$$A_m = -\frac{(m-1)c+d}{m(m+a_1-1)}A_{m-1}. \tag{19}$$

Die Wurzeln der Gleichung $B_m \equiv m(m+a_1-1) = 0$[1]) sind $m_1 = 0$ und $m_2 = 1 - a_1$. Die Reihen fangen also an mit x^0 und x^{1-a_1}.

Man findet: $(A_0 = 1)$ bzw. $(A_{1-a_1} = 1)$.

$$\left\{\begin{aligned} V_1 &= 1 + \frac{(-1)}{1!}\frac{d}{a}x + \frac{(-1)^2}{2!}\frac{d(d+c)}{a_1(a_1+1)}x^2 \\ &\qquad + \frac{(-1)^3}{3!}\frac{d(d+c)(d+2c)}{a_1(a_1+1)(a_1+2)}x^3 + \dots \\ V_2 &= x^{1-a_1}\Big\{1 + \frac{(-1)}{1!}\frac{d+(1-a_1)c}{(1-a_1)+1}x \\ &\qquad + \frac{(-1)^2}{2!}\frac{\{d+(1-a)c\}\{d+2-a_1)c\}}{\{(1-a_1)+1\}\{(1-a_1)+2\}}\Big\}x + \dots, \end{aligned}\right. \tag{20}$$

Für V_1 setzen wir

$$\left\{\begin{aligned} V_1 &= 1 + \frac{\frac{d}{c}}{a_1}(-cx) + \frac{\frac{d}{c}\left(\frac{d}{c}+1\right)}{2!\,a_1(a_1+1)}(-cx)^2 \\ &\qquad + \frac{\frac{d}{c}\left(\frac{d}{c}+1\right)\left(\frac{d}{c}+2\right)}{3!\,a_1(a_1+1)(a_1+2)}(-cx)^3 + \dots \end{aligned}\right. \tag{21}$$

oder

$$V_1 = F\left(\frac{d}{c}, a, -cx\right) \tag{22}$$

analog der Bezeichnungsweise für die hypergeometrische Reihe. Wir haben jetzt für die allgemeine Lösung der Laplaceschen Differentialgleichung (15)

$$\left\{\begin{aligned} U = e^{\alpha x}\Big\{&C_1 \cdot F\left(\frac{d}{c}, a_1, -cx\right) \\ &+ C_2\, x^{1-a_1} F\left(\frac{d}{c} + 1 - a_1, 2 - a_1, -cx\right)\Big\} \end{aligned}\right. \tag{23}$$

indem α eine Wurzel ist von

$$\alpha^2 + a_0\alpha + b_0 = 0 \quad \text{und} \quad \left\{\begin{aligned} c &= 2\alpha + a_0 \\ d &= a_1\alpha + b_1. \end{aligned}\right.$$

---

1) Determ. fund. Gleichung. Vgl. **Schlesiger**, Diff.-Gleichungen 3. Aufl S. 260.

Wenn α eine negative Zahl ist und wenn die Reihe $F\left(\frac{d}{c}, a_1, -cx\right)$ von einem bestimmten Glied an abbricht, bleibt die Lösung auch endlich für $x = \infty$. Die Reihe bricht ab, wenn

(24) $$d + mc = 0.^{1)}$$

Dann hat man eine Polynomlösung, wofür man findet:

(25) $$P_m(a, cx) = \sum_{p=0}^{m} \frac{C_m^p}{a(a+1)\ldots(a+p-1)} c^p x^p. \quad (a \text{ für } a_1)$$

Von diesen Polynomen beweist man leicht:

$$P_m(a, cx) = P_{m-1}(a, cx) + \frac{cx}{a} P_{m-1}(a+1, cx),$$

$$P_m(a, cx) = \frac{cx}{a} \sum_{p=0}^{m-1} P_p(a+1, cx),$$

$$\frac{d^k}{dx^k} P_m(a, cx) = \frac{m(m-1)\ldots(m-k+1)}{a(a+1)\ldots(a+k-1)} c^k P_{m-k}(a+k, cx),$$

$$P_m(a, cx) = \frac{a(a-1)\ldots(a-k+1)}{m(m+1)\ldots(m+k-1)} c^{-k} \frac{d^k}{dx^k} P_{m+k}(a-k, cx).$$

3. Beispiel: Die relativistische Keplerbewegung bei Wasserstoff

Die Hamiltonsche Funktion ist

$$H = mc^2\left\{\left(1 + \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{m^2 c^2}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right\} - \frac{e^2}{r^2}.$$

Die $H \cdot P$ wird, mit Schrödingers ψ:

$$\psi_x^2 + \psi_y^2 + \psi_z^2 - \left\{\left(\frac{E + \frac{e^2}{r}}{mc^2}\right)^2 + 2\left(\frac{E + \frac{e^2}{r}}{mc^2}\right)\right\} \frac{m^2c^2}{K^2} \psi^2 = 0.$$

Die Eulersche Gleichung:

(26) $$\varDelta \psi + \left(a_0 + \frac{a_1}{r} + \frac{\gamma^2}{r^2}\right)\psi = 0$$

mit

(27) $$\left\{\begin{aligned} a_0 &= \frac{E^2}{K^2 c^2} + \frac{2mE}{K^2} \\ a_1 &= \frac{2Ee^2}{K_2 c^2} + \frac{2me^2}{K^2} \\ \gamma &= \frac{e^2}{Kc}. \end{aligned}\right.$$ Feinstrukturkonstante

---

1) Allgemein, wenn $B_{m+l_0-\lambda_0} = 0$, vgl. (10) und (11).

Transformation von (32) auf Poolkoordinaten gibt für r

$$U'' + \frac{2(n+1)}{r} U' + \left(a_0 + \frac{a_1}{r} + \frac{\gamma^2}{r^2}\right) U = 0. \tag{28}$$

Hierin $U = e^{\alpha r} V$ gibt:

$$V'' + \left(2\alpha + \frac{2\overline{n+1}}{r}\right) V' + \left(\frac{a}{r} + \frac{\gamma^2}{r^2}\right) V = 0 \tag{29}$$

mit

$$\alpha^2 + a_0 = 0 \quad \text{und} \quad a = a_1 + 2\alpha(n+1). \tag{30}$$

Machen wir den Ansatz $V = \sum A_k r^k$, so folgt die Koeffizientenrelation:

$$A_k = -\frac{2\alpha k + a}{k(k-1) + 2k(n+1) + \gamma^2} A_{k-1}. \tag{31}$$

Wurzeln des Nenners:

$$k_{1,2} = -(n + \tfrac{1}{2}) \pm \sqrt{(n + \tfrac{1}{2})^2 - \gamma^2}. \tag{32}$$

Die Fundamentalreihen fangen also an mit r^{k_1} und r^{k_2}. Für das allgemeine Glied der ersten Reihe findet man:

$$A_{k_1+k} r^{k_1+k} = (-1)^k \frac{\{a + 2\alpha(k_1+1)\} \ldots \{a + 2\alpha(k_1+k)\}}{k!\,(k_1 - k_2 + 1) \ldots (k_1 - k_2 + k)} r^{k_1+k}. \tag{33}$$

Die Reihe bricht ab, wenn:

$$a + 2\alpha(k_1 + k) = 0. \tag{34}$$

Setzt man hierein die Werte für a, α und k_1 aus (30), (32) und (27), dann bekommt man

$$\frac{\gamma(mc^2 + E)}{\sqrt{-(E^2 + 2mc^2E)}} = -\left\{k + \frac{1}{2} + \sqrt{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \gamma^2}\right\}. \tag{35}$$

Lösung von E hieraus gibt mit Vernachlässigung von γ^2 im zweiten Glied:

$$E = mc^2\left\{\frac{n+k+1}{\sqrt{(n+k+1)^2 + \gamma^2}} - 1\right\}, \qquad n, k = 1, 2 \ldots \tag{36}$$

also die Sommerfeldsche Formel.

Für die exakte Lösung hat man:

$$1 + \frac{E}{mc^2} = \left\{1 - \frac{\gamma^2}{[k + \frac{1}{2} + \sqrt{(n + \frac{1}{2})^2 - \gamma^2}] + \gamma^2}\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Amsterdam, November 1927.

(Eingegangen 15. November 1927)

7. *Wellenmechanische Eigenwertprobleme und Integration durch Reihen. II;*

von F. Brouwer

1. Transformationen

In der vorhergehenden Arbeit[1]) brachte ich eine Lösung der Differentialgleichung:

$$\Sigma(a_p x^{k_p} + b_p x^{l_p}) y^{(p)} = 0 \qquad p = 0, 1, \ldots n, \tag{1}$$

worin

$$\left\{ \begin{aligned} k_{n-p} - (n-p) &= k_0 \\ l_{n-p} - (n-p) &= l_0 \end{aligned} \right. \qquad k_0 \text{ und } l_0 \text{ ganze Zahlen.} \tag{2}$$

Die Differentialgleichungen der Wellenmechanik weisen meistens nicht die Form (1) auf. Wir suchen dann eine Transformation, die sie in die Form (1) bringt. Die Differentialgleichungen der Wellenmechanik sind alle von der zweiten Ordnung. Also ist die verlangte Form *nach der Transformation*

$$\left\{ \begin{aligned} &(a_2 x^{k_0+2} + b_2 x^{l_0+2}) V'' + (a_1 x^{k_0+1} + b_1 x^{l_0+1}) V' \\ &\qquad + (a_0 x^{k_0} + b_0 x^{l_0}) V = 0. \end{aligned} \right. \tag{3}$$

Die Reihe, mit der man diese Gleichung integrieren kann, ist konvergent für

$$x^{k_0 - l_0} < \frac{|b_2|}{|a_2|} \qquad \text{vgl. I (18).} \tag{4}$$

Die Endlichkeit der Lösung wird bei den Problemen immer erfordert für jedes endliche x und, wenn die Reihe abbricht (diskretes Spektrum), für $x = \infty$. Man muß also haben $a_2 = 0$. Dies ist auch bei allen Problemgleichungen der Wellenmechanik der Fall. Wir setzen also in (3) $a_2 = 0$, weiter

$$k_0 - (l_0 + 2) = k \tag{5}$$

und teilen dann durch $b_2 x^{l_0+2}$. Dann bekommt (3) die Form:

$$V'' + \left(a_1 x^{k+1} + \frac{b_1}{x}\right) V' + \left(a_0 x^k + \frac{b_0}{x^2}\right) V = 0. \tag{6}$$

---

[1] Ann. d. Phys. 84. S. 915. 1927. Die hierin vorkommenden Formeln beseichnen wir mit I.

Die Koeffizienten schreiben wir nach der Teilung wieder a_1 usw. Die Gleichung (6) ist also die Form, in die man die Problemgleichung zu transformieren versucht. Wir nennen (6) die *V-Form* der Problemgleichung:

$$U'' + F_1 \cdot U' + F_2 \cdot U = 0, \tag{7}$$

worin F_1 und F_2 Polynome sind in x, was bei den vorkommenden Problemen immer der Fall ist, und setzen dann:

$$U = f \cdot V. \tag{8}$$

Setzt man (8) in (7), so bekommt man für die V-Form

$$V'' + \left(2\frac{f'}{f} + F_1\right) V' + \left(\frac{f''}{f} + F_1 \frac{f'}{f} + F_2\right) V = 0, \tag{9}$$

(9) und (6) müssen jetzt identisch sein. Also

$$(10) \quad \begin{cases} \text{(a)} \left\{ \quad 2\frac{f'}{f} + F_1 \equiv a_1 x^{k+1} + \frac{b_1}{x}, \right. \\ \text{(b)} \left\{ \frac{f''}{f} + F_1 \cdot \frac{f'}{f} + F_2 \equiv a_0 x^k + \frac{b_0}{x^2}. \right. \end{cases}$$

Die Funktion $f = f(x)$ hat jetzt zwei Forderungen zu genügen.

1. Wenn die Reihenlösung

$$V_1 = \Sigma A_n x^n$$

von (6) abbricht, wird V_1 für $x = \infty$ unendlich von endlicher Ordnung. Trotzdem soll die Lösung $U_1 = f \cdot V_1$ von (8) endlich bleiben. Das besagt, daß f für $x = \infty$ unendlich klein werden muß von unendlich hoher Ordnung.

2. Die rechten Seiten von (10) sind Polynome in x, die linken Seiten müssen es also auch sein. Dies besagt, daß f' und f'' teilbar sind durch f, sonst sind die linken Seiten keine Polynome. Setzen wir

$$f = e^{\varphi}, \tag{11}$$

so ist den beiden Forderungen genügt.

Weiter setzen wir voraus, daß φ' ein Polynom in x ist, und φ negativ unendlich wird für $x = \infty$. Aus (11) folgt:

$$\frac{f'}{f} = \varphi' \quad \text{und} \quad \frac{f''}{f} = \varphi'' + \varphi'^2.$$

Unsere Identitäten (10) schreiben sich dann:

$$(12) \quad \begin{cases} \text{(a)} \left\{ \quad 2\varphi' + F_1 \equiv a_1 x^{k+1} + \frac{b_1}{x}, \right. \\ \text{(b)} \left\{ \varphi'' + \varphi'^2 + F_1 \cdot \varphi' + F_2 \equiv a_0 x^k + \frac{b_0}{x^2}. \right. \end{cases}$$

Bei jedem Problem ist F_1 gegeben. Also haben wir:

$$2\varphi' \equiv a_1{}^{k+1} + \frac{b_1}{x} - F_1\,, \tag{13}$$

woraus man leicht findet:

$$\varphi'' + \varphi'^2 + F_1 \cdot \varphi' \equiv \frac{1}{4} a_1{}^2 x^{2k+2} + \frac{1}{2} a_1 (b_1 + k + 1) x^k + \frac{b_1{}^2 - 2b_1}{4x^2} - \frac{1}{4} F_1{}^2 - \frac{1}{2} F_1'$$

und

$$\left\{\begin{aligned} F_2 \equiv & -\frac{1}{4} a_1{}^2 x^{2k+2} + \left\{a_0 - \frac{1}{2} a_1 (b_1 + k + 1)\right\} x^k \\ & + \frac{4b_0 + 2b_1 - b_1{}^2}{4x^2} + \frac{1}{4} F_1{}^2 + \frac{1}{2} F_1'. \end{aligned}\right. \tag{14}$$

In (14) sind F_1 und F_2 gegeben; a_0, a_1, b_0, b_1 und k können wir wählen. Wenn es gelingt, die beiden Seiten von (14) identisch zu machen, ist die Transformation möglich. Dann hat man für die gesuchte Transformation

$$U = e^{\frac{1}{2}\left\{\frac{a_1}{k+2} x^{k+2} + b_1 \log x - \int F_1(x)\,dx\right\}} \cdot V \qquad \text{vgl. (11) und (13).} \tag{15}$$

Beispiele

a) Als erstes Beispiel sei verlangt, für das relativistische Keplerproblem, die V-Form zu suchen. Die Gleichung lautet

$$U'' + \frac{2(n+1)}{r} U' + \left(c_0 + \frac{c_1}{r} + \frac{\gamma^2}{r^2}\right) U = 0 \qquad \text{vgl. I (28),} \tag{16}$$

also ist

$$F_1 = \frac{2(n+1)}{r} \quad \text{und} \quad F_2 = c_0 + \frac{c_1}{r} + \frac{\gamma^2}{r^2}\,,$$

weiter wegen (14)

$$\left\{\begin{aligned} c_0 + \frac{c_1}{r} + \frac{\gamma^2}{r^2} \equiv & -\frac{1}{4} a_1 r^{2k+2} + \left\{a_0 + \frac{1}{2} a_1 (b_1 + k + 1)\right\} x^k \\ & + \frac{4b_0 + 2b_1 - b_1{}^2}{4r^2} + \frac{(n+1)^2}{r^2} - \frac{n+1}{r^2}. \end{aligned}\right. \tag{17}$$

Erstens muß man in (17) links und rechts die gleiche Anzahl Glieder haben, was offenbar der Fall ist. Zweitens müssen die Exponenten von r links und rechts die gleichen sein. Links haben wir 0, -1, -2 und rechts $2k + 2$, k, -2. Übereinstimmung bekommen wir für $k = -1$. Dann folgen die Koeffizientenrelationen:

$$(18)\quad \left\{\begin{array}{ll} \text{(a)} & c_0 = -\frac{1}{4} a_1^2, \\ \text{(b)} & c_1 = a_0 + \frac{1}{2} a_1 b_1, \\ \text{(c)} & 4\gamma^2 = 4b_0 + 2b_1 - b_1^2 + 4(n+1)^2 - 4(n+1), \end{array}\right.$$

also drei Gleichungen für vier Koeffizienten a_0, a_1, b_0, b_1. Wir können dann eine willkürlich wählen, aber wegen (18, a) nicht a_1. Wir setzen:

$$b_1 = 2(n+1),$$

dann ist wegen (18, c)

$$b_0 = \gamma^2.$$

Jetzt ist, vgl. (15)

$$b_1 \log r - \int F_1(r) \cdot dr = 0$$

und die Transformation (15) wird:

$$U = e^{\frac{1}{2} \cdot \frac{a_1}{k+2} r^{k+2}} \cdot V,$$

worin $k = -1$ und $\frac{1}{2} a_1 = \pm\sqrt{-c_0}$. Dies gibt

$$U = e^{-\sqrt{-c_0} \cdot r} \cdot V,$$

also die Transformation, welche wir schon früher I (28 ⟶ 29) verwendet haben.

b) Starkeffekt. Notwendigkeit der Störungstheorie. Die Gleichung für U lautet:

$$(19)\quad \left\{\begin{array}{l} U'' + \frac{1}{x} U' + \left(ax + b + \frac{c}{x} + \frac{d}{x^2}\right) U = 0 \qquad 0 \leqq x \leqq \infty, \\ a = -\frac{\pi^2 m e}{h^2} F, \qquad b = \frac{2\pi^2 m E}{h^2}, \\ c = (e^2 - \beta)\frac{2\pi^2 m}{h^2}, \qquad d = -\frac{n^2}{4} \qquad n = 0, 1, 2 \ldots \end{array}\right.$$

β ist die Separationskonstante, F die Feldstärke.[1] Man hat

$$F_1 = \frac{1}{x} \quad \text{und} \quad F_2 = ax + b + \frac{c}{x} + \frac{d}{x^2},$$

also wegen (14):

$$ax + b + \frac{c}{x} + \frac{d}{x^2} \equiv -\frac{1}{4} a_1^2 x^{2k+2} + \left\{a_0 - \frac{1}{2} a_1 (b_1 + k + 1)\right\} x^k$$
$$+ \frac{4b_0 + 2b_1 - b_1^2}{4x^2} + \frac{1}{4x^2} - \frac{1}{2x^2}.$$

Links vier Glieder und rechts drei, d. h. keine Transformation.

---

[1] Vgl. K, Bechert, Ann. d. Phys. 83. S. 910. 1927.

Jetzt fragen wir: welche drei der vier Glieder links können wir mit den drei Gliedern rechts identisch machen. Das eine übrigbleibende Glied links ist dann als Störungsglied aufzufassen. Wegen I (4), II (5) und $k_\nu > l_\nu$ ist $k > -2$. $k = -1$ gibt $a x$ als Störungsglied.[1] Eine andere Möglichkeit gibt es nicht. Die Berechnung der Transformation unterdrücken wir hier. Sie ist genau so wie bei dem relativistischen Keplerproblem.

2. Spezielle Transformationen

Wenn F_1 nicht mehr als zwei Glieder hat und außerdem noch die Form

$$F_1 \equiv p_1 x^{k+1} + \frac{q_1}{x} \tag{20}$$

kann man schneller zum Ziel gelangen, wenn man setzt

$$\varphi' \equiv \alpha x^{k+1} + \frac{\beta}{x}. \tag{21}$$

Es ist dann die Identität (12 a) befriedigt. Weiter hat man

$$\left\{\begin{aligned} \varphi'' + \varphi'^2 + F_1 \cdot \varphi' &\equiv (\alpha^2 + p_1 \alpha) x^{2k+2} \\ &+ \{\alpha(k+1) + 2\alpha\beta + \alpha q_1 + \beta p_1\} x^k + \frac{\beta^2 - \beta + q_1 \beta}{x^2}, \end{aligned}\right. \tag{22}$$

woraus man schließt in Verbindung mit (12, b)

$$\left\{\begin{aligned} F_2 \equiv -(\alpha^2 + p_1 \alpha) x^{2k+2} &- \{\alpha(k+1) + 2\alpha\beta + \alpha q_1 \\ &+ \beta p_1 - a_0\} x^k - \frac{\beta^2 - \beta + q_1 \beta - b_0}{x^2} \end{aligned}\right. \tag{23}$$

oder

$$F_2 \equiv p_2 x^{2k+2} + q_2 x^k + \frac{r_2}{x^2}. \tag{24}$$

Beispiel. Harmonischer Oszillator

Die Gleichung lautet:

$$U'' + (a + b x^2) U = 0.$$[2]

Hier ist

$$F_1 = 0 \quad \text{und} \quad F_2 = a + b x^2,$$

also

$$a + b x^2 \equiv p_2 x^{2k+2} + q_2 x^k + \frac{r_2}{x^2},$$

---

[1] J. Waller hat in Ztschr. f. Phys. 38. S. 635. 1926 die Gleichung schon auf diese Weise gelöst.

[2] Vgl. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 515. 1926. Gleichung (22).

woraus folgt, daß

$$k = 0, \quad q_2 = a, \quad p_2 = b \quad \text{und} \quad r_2 = 0.$$

Das letzte ist der Fall, wenn $b_0 = 0$ und $\beta = 0$, vgl. (23). Weiter aus (21) und $\beta = 0$, $\varphi' = \alpha x$. Also ist die gesuchte Transformation

$$U = e^{1/2\,\alpha x^2} \cdot V.^{1)}$$

Für α findet man: $2\alpha = -\sqrt{b}$.

3. Halbe und ganze Quantenzahlen

Sei

$$U'' + F_1 U' + F_2 U = 0 \tag{7}$$

die Gleichung eines Problems, das durch eine Transformation und eine Reihenintegration aufgelöst werden kann. Die Transformation ist

$$U = e^{\varphi} \cdot V \tag{15'}$$

und die V-Form der Problemgleichung

$$V'' + \left(a_1 x^{k+1} + \frac{b_1}{x}\right) V' + \left(a_0 x^k + \frac{b_0}{x^2}\right) V = 0. \tag{6}$$

Die Lösung von (6) ergibt:

$$V_{1,2} = \sum_{m = m_{1,2}}^{\infty} A_m x^m . \tag{25}$$

Die Reihen (25) sind konvergent für alle endlichen Werte von x. Wenn die die Reihe darstellende Funktion für endliche Werte von x einen Grenzwert hat für $x = \infty$, finden wir ein Streckenspektrum. Hat die Funktion keinen Grenzwert für $x = \infty$, so suchen wir die Bedingung, bei deren Erfüllung die Reihe abbricht. Diese Bedingung enthält den Eigenwertparameter E. Wenn die Reihe abbricht, sind die Polynome

$$P = \sum_{m = m_{1,2}}^{m_{1,2}+p} A_m x^m , \qquad p = 1, 2, 3 \ldots \tag{26}$$

für $x = \infty$ keine endlichen Lösungen von (7), aber

$$U = e^{\varphi} \cdot P \tag{27}$$

ist wohl eine endliche Lösung von (7). In diesem Falle haben wir ein diskretes Spektrum.

---

1) a. a. O. Gleichung (26).

Die Bedingung für das Abbrechen der Reihe findet man aus der Koeffizientenrelation I (10). Wir setzen den Zähler dieser Relation gleich Null. Der Nenner der Gleichung I (10), die determinierende Fundamentalgleichung, liefert die Werte für x, womit die Reihen anfangen. Wenn $m_{1,2}$ beide > 0 sind, sind die beiden Lösungen endlich für $x = 0$ (vgl. unten den harmonischen Oszillator, wo dies auch zutrifft). Wenn $m_{1,2}$ beide < 0 sind, hat das Problem keine brauchbare Lösung.

Bei den Bedingungen für das Abbrechen einer Reihe haben wir zu rechnen mit den Werten $m_{1,2}$. Die Koeffizientenrelation I (10) lautet für die Gleichung (6)

$$A_m = -\frac{a_1(m-k-2)+a_0}{m(m-1)+b_1 m+b_0} A_{m-k-2}. \quad k = -1, 0, 1 \ldots \tag{28}$$

Die Wurzeln des Nenners sind:

$$m_{1,2} = \tfrac{1}{2}(1-b_1) \pm \sqrt{\tfrac{1}{4}(1-b_1)^2 - b_0}. \tag{29}$$

Die Bedingung für das Abbrechen der Reihe ist:

$$a_1(m-k-2)+a_0 = 0, \tag{30}$$

worin m nacheinander die Werte

$$m_{1,2} + p(k+2) \qquad p = 0, 1, 2 \ldots \tag{31}$$

durchläuft. Wegen (29) und (31) liefert (30)

$$\boxed{\frac{a_0}{a_1} + \tfrac{1}{2}(1-b_1 \pm \sqrt{\tfrac{1}{4}(1-b_1)^2 - b_0} = -p(k+2)} \tag{32}$$

$$p = 0, 1, 2 \ldots, \qquad k = -1, 0, 1 \ldots$$

Diese Gleichung bestimmt den Charakter der Quantenzahlen. Der Faktor $\frac{1}{2}$ in (32) rührt aus $m(m-1)$ in (28) her und wird somit in der Lösung sämtlicher Probleme vorkommen, die eine Differentialgleichung zweiter Ordnung haben. Das Produkt $m(m-1)$ ist nämlich durch zweimaliges Differentieren aus $V = \sum A_m x^m$ hervorgegangen. Hieraus ergibt sich, *daß halbe Quantenzahlen die Regel bilden und daß ganze nur infolge zufälliger Besonderheiten in der Problemgleichung auftreten.*

Wenn $b_0 = 0$ bei einem Problem, liefert (32)

$$\frac{a_0}{a_1} + \tfrac{1}{2}(1-b_1) \pm \tfrac{1}{2}(1-b_1) = -p(k+2), \tag{33}$$

$$p = 0, 1, 2 \ldots \qquad k = -1, 0, 1 \ldots$$

und wir sehen, daß jetzt die Halben verschwinden. Die Tatsache $b_0 = 0$ oder $b_0 \neq 0$ *kann* somit das Ganz- oder Gebrochensein der Quantenzahlen verursachen. Wenn $b_0 \neq 0$ und b_1 eine ungerade Zahl ist, verschwinden die Halben gleichfalls in (32). Wir werden aber nicht versuchen, aus (32) noch weitere allgemeine Folgerungen zu ziehen, weil diese Gleichung bei den diversen Problemen sehr verschieden zusammengesetzt ist. Was aber bleibt, das ist $\frac{1}{2}$ links. Bei jedem einzelnen Problem aber gewährt (32) über die Entstehung der ganzen und halben Quantenzahlen vollständigen Aufschluß.

Vergleichen wir z. B. das gewöhnliche und das relativistische Keplerproblem. In beiden Fällen enthält a_0/a_1 die Energieparameter E, und a_0/a_1 hat keine Zahlenfaktoren. In beiden Fällen ist $b_1 = 2n + 2$, $n = 0, 1, 2$ und $k = -1$. Bei dem gewöhnlichen Keplerproblem ist $b_0 = 0$, bei dem relativistischen $b_0 = \gamma^2$. Es folgt dann aus (32), daß die Lösung des erstgenannten ganze, die des zweitgenannten halbe Quantenzahlen enthalten wird. Weiter bemerken wir, daß der Koeffizient $b_1 = 2n + 2$ bei der Transformation der Gleichung

$$\Delta \psi + F \psi = 0$$

(in rechtwinkligen Koordinaten)

auf Polkoordinaten erscheint. Aus $\Delta \psi$ findet man für die Gleichung in r

$$U'' + \frac{2n + 2}{2} U' .$$

Der gerade Wert von b_1 resultiert also aus dem Gliede $\Delta \psi$, und $\frac{1}{2}(1 - b_1)$ in (32) enthält in beiden Fällen die halben Quantenzahlen, die zufällig durch das Nullsein von b_0 beim gewöhnlichen Keplerproblem wieder verschwinden.

Als zweites Beispiel nehmen wir den harmonischen Oszillator. Die Gleichung ist:

$$\psi'' + (a + b x^2) \psi = 0 ,$$

worin

$$a = \frac{8 \pi^2 E}{h^2} \quad \text{und} \quad b = -\frac{16 \pi^4 \nu_0^2}{h^2} . \tag{34}$$

Die Transformation lautet:

$$\psi = e^{\alpha x^2} \cdot V . \tag{35}$$

Für die V-Form haben wir:

$$V'' + 4\alpha x V' + (a + 2\alpha) V = 0 \tag{36}$$

$$(\text{mit } 4\alpha^2 + b = 0 \quad \text{und} \quad \alpha < 0).$$

Die Koeffizientenrelation ist nach (28)

$$A_m = -\frac{4\alpha(m-2) + (a + 2\alpha)}{m(m-1)} A_{m-2}.$$

Hier hat man zwei Besonderheiten:

1. hat die determinierende Fundamentalgleichung zwei Wurzeln $m_{1,2} \geqq 0$, so daß die beiden Reihen des kanonischen Fundamentalsystems brauchbare Lösungen liefern;

2. gibt die Koeffizientenrelation keine Beziehung an zwischen zwei aufeinander folgenden Koeffizienten.

Die Gleichung (32) ergibt hier

$$\frac{a + 2\alpha}{4\alpha} + \tfrac{1}{2} \pm \tfrac{1}{2} = -2p. \qquad p = 0, 1, 2 \ldots \tag{37}$$

Beide Zeichen sind gültig, weil die beiden Reihen brauchbar sind. Nun ist nach (34) und (36)

$$\frac{a + 2\alpha}{4\alpha} = -\frac{E}{h\nu_0} + \frac{1}{2}. \tag{38}$$

Bei dem harm. Oszillator rührt somit die halbe Quantenzahl her aus dem Gliede a_0/a_1 [vgl. (32)]. Dies $\frac{1}{2}$ ist eine Folge des Exponenten in der Transformation (35). Setzen wir (30) in (37) dann folgt:

$$\frac{E}{h\nu_0} = (2p + 1) \pm \tfrac{1}{2}. \qquad p = 0, 1, 2 \ldots$$

Dies sind die bekannten, bereits von **Schrödinger** bestimmten Werte.

Amsterdam, Dezember 1927.

(Eingegangen 7. Dezember 1927)

8. *Über Messungen der Leuchtdauer an den Starkeffektkomponenten des Wasserstoffs und der negativen Stickstoffbande 4278 Å;*

von Hans Kerschbaum

(Hierzu Tafel XXI und XXII)

Das Ergebnis der bisherigen Messungen der Leuchtdauer der Atome ergab Gleichheit der Werte für die Serienlinien eines Elementes. Ein Unterschied wurde festgestellt nur für die Bogenlinien und die Funkenlinien eines Elementes. Für eine theoretische Deutung der erhaltenen Werte ist es von Wichtigkeit, möglichst sicher diese Übereinstimmung der Leuchtdauerwerte für zwei Linien verschiedener Wellenlänge festzustellen. Da je zwei Starkeffektkomponenten einer Linie die gleiche Intensität und die Träger der Lichtemission absolut gleiche Geschwindigkeit haben, kann man diese Komponenten sehr genau untereinander vergleichen. Aus diesem Grunde wurden die folgenden Messungen der Leuchtdauer an den Komponenten von H_β und H_γ des Wasserstoffs ausgeführt.

W. Wien[1]) hat früher Leuchtdauermessungen an den Molekülen des Stickstoffs — der negativen Bande 4278 Å — mitgeteilt. Diese Messungen ergaben nur einen ungefähren Wert, da die Geschwindigkeit der Moleküle nicht exakt bekannt war. Mit Hilfe einer Spiegelmethode wurden nun Geschwindigkeitsmessungen vorgenommen und auf Grund dieser Messungen der Wert der Leuchtdauer für die Stickstoffmoleküle neu bestimmt.

A. Die Messungen der Leuchtdauer an den Starkeffektkomponenten des Wasserstoffs

Versuchsanordnung

Die Methode zur Bestimmung der Leuchtdauer auf Grund der Abklingungsmessung an den Kanalstrahlen des betreffenden

---

1) Ann. d. Phys. 66. S. 229. 1920.

Elementes ist früher[1]) schon oft beschrieben. Da es sich bei der vorliegenden Arbeit um einen Vergleich der Leuchtdauer für zwei verschiedene Linien gleicher Intensität handelte, und man sicher war, daß die Geschwindigkeit der Träger der Lichtemission für die zu untersuchenden Linien absolut gleich war, so konnte man sich mit dem Vergleich der Schwärzungskurven begnügen. Die gleiche Intensität zweier korrespondierender Komponenten bei Spannungen bis 70000 Volt/cm^{-1} des Feldes unterstützte die Genauigkeit der Messung wesentlich. Die Schwärzungsmessungen wurden mit einem P. P. Kochschen selbstregistrierenden Photometer und einem Hartmannschen Mikrophotometer durchgeführt. Die Genauigkeit des Vergleichs ist also hauptsächlich abhängig von der Ausmessung der Schwärzungskurven — den Fehlern der Schwärzungsmessungen und in geringem Maße von den Schwankungen der Versuchsbedingungen (Plattenkorn, Unschärfe der Linien usw.). Da die Ausmessung sowohl mit dem registrierenden, als auch mit dem Hartmannschen Mikrophotometer durchgeführt wurde, ist anzunehmen, daß die Fehlergrenze sehr gering ist. Aus einem Vergleich der Kurven ergibt sich eine *maximale* Fehlergrenze von etwa 3—5 Proz., wobei dem registrierenden Photometer eine noch größere Genauigkeit zukommt.

Für genaue Ausmessungen der Schwärzungskurven mußte man eine Linienlänge von mindestens $^3/_4$ cm verlangen. Die Methode, mit der man gewöhnlich Starkeffektaufnahmen hinter der Kathode herstellt, ergibt aber nur eine unvergrößerte Linienlänge von 1—2 mm. Folgende Methode wurde aus diesem Grunde bei den vorliegenden Messungen benutzt. (Die von E. Gehrcke[2]) veröffentlichte Anordnung zu Demonstrationszwecken ist sehr ähnlich.) Der abklingende Kanalstrahl trat in einer Entfernung von 1,5 mm von seinem Austritt aus dem Spalt in ein zu seiner Bewegungsrichtung senkrecht stehendes Feld ein. Zwei Kondensatorplatten 5 × 15 mm aus Messing standen sich in einem Abstand von 0,8—1 mm gegenüber. Der im Feld verlaufende Strahl wurde durch eine Linse unvergrößert an der Stelle des abgenommenen Spektrographenspaltes abgebildet. Ein in den Strahlengang

---

1) Vgl. Literaturverzeichnis Ann. d. Phys. 83. S. 295. 1927.

2) Ztschr. f. techn. Phys. 3. Nr. 3. 1922.

eingeschalteter Kalkspat sorgte für die Trennung des senkrecht polarisierten Lichtes vom parallel polarisierten. Die Polarisationsrichtung ist bezogen auf die Feldrichtung. Die Länge des abgebildeten Strahles hing nun nur von der Länge des Spektrographenspaltes ab. Da die senkrecht schwingenden und die parallel schwingenden Komponenten in einer Linie übereinander abgebildet wurden, ergab sich bei dem benutzten Spektrographen eine Länge der einzelnen Komponenten von etwa 0,8 cm. Die Kondensatorfelder betrugen für die Grobzerlegung der Linien — Aufspaltung in zwei Komponenten — 60000—70000 Volt/cm^{-1}, für die Feinzerlegung bis zu 260000 Volt/cm^{-1}. Die Spannung lieferte eine 20-plattige Influenzmaschine. Zur Regelung und Konstanthaltung des Feldes war ein kleines Kathodenstrahlrohr parallel zu den Kondensatorplatten gelegt. Der benützte Spektrograph hatte ein Öffnungsverhältnis 1:4,8, 50 cm Brennweite der Objektive und 3 schwere Flintprismen (Dispersion für H_β 28 Å). Die Entladungsspannung für die Kanalstrahlen betrug teils 10000, teils 15000 Volt, der Strom in der Entladungsröhre 10 MA. Die Spannung wurde einer Stabilvoltanlage entnommen.[1] Am Beobachtungsraum wurde mit einer Gaede-Stahldiffusionspumpe gepumpt, die Pumpleitung in flüssiger Luft gekühlt. An photographischen Platten wurden verwendet, die Platte Elur 22 der Ernst Lomberg A.-G. und die Platte Opta von Lumière und Jougla, Paris; entwickelt wurde mit Glyzin und Rodinal. Fig. 1, Taf. XXI zeigt die unvergrößerte Aufnahme der Grobzerlegung von H_β und H_γ bei 70000 Volt/cm^{-1}.

Ergebnisse

Wie oben erwähnt, wurden die Komponenten von H_β, H_γ in der Grobzerlegung und Feinzerlegung gemessen. Bei der Grobzerlegung wurden die beiden entstehenden Komponenten miteinander verglichen und zwar sowohl die parallel schwingenden wie die senkrecht schwingenden Komponenten. Auch ein Vergleich der Komponenten mit der unzerlegten Linie wurde durchgeführt.

---

[1] Die Stabili-Voltanlage von **Siemens & Halske** verdankt das Institut der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft.

Bei der Feinzerlegung konnten nicht alle entstehenden Linien gemessen werden, da sie teilweise zu schwach waren. Folgende Linien wurden ausgemessen. Die Bezeichnung ist dem Buche von A. Sommerfeld[1]) entnommen.

$$H_\beta \left\{ \begin{array}{l} \text{p-Komponenten } 10 \quad 8 \quad (6 \;\, 6) \;\, 8 \;\, 10, \\ \text{s-Komponenten } \;\; 6 \quad 4 \quad (2 \;\, 2) \;\, 4 \;\, 6, \end{array} \right.$$

$$H_\gamma \left\{ \begin{array}{l} \text{p-Komponenten } 18 \quad 15 \;\, 12 \;\, (2 \;\, 2) \;\, 12 \;\, 15 \;\, 18, \\ \text{s-Komponenten } 18 \;\, (10 \quad 0 \quad 10) \;\, 18. \end{array} \right.$$

Die eingeklammerten Linien konnten nur ungenau gemessen werden. Fig. 2 zeigt eine Registrieraufnahme für die Parallelkomponenten von H_β in Grobzerlegung. Das Übersetzungsverhältnis des Photometers betrug 1 : 7,6. Ein Vergleich der Linien mit gleicher Intensität, z. B.:

$$H_\beta \left\{ \begin{array}{l} (\text{p-Komponenten } +10 \rightarrow -10, \; +8 \rightarrow -8, \\ \;\; \text{s-Komponenten } +6 \rightarrow -6, \; +4 \rightarrow -4), \end{array} \right.$$

$$H_\gamma \quad (\text{p-Komponenten } +18 \rightarrow -18, \; +15 \rightarrow -15, \; +12 \rightarrow -12 \text{ usw.})$$

ergab nun bei der Photometrierung vollkommen übereinstimmende Schwärzungskurven (vgl. Fig. 2, Taf. XXI), also *gleiche* Leuchtdauer. Gleich gute Übereinstimmung, soweit ein exakter Vergleich wegen ihrer verschiedenen Intensität möglich war, zeigten aber auch alle diese Linien untereinander. Sowohl die Komponenten einer Linie unter sich, als auch die Komponenten von H_β, verglichen mit den von H_γ. Alle diese Komponenten stimmten wieder überein mit der ruhenden Linie H_β oder H_γ, die auf der gleichen Platte aufgenommen worden war.

B. Die Messung der Leuchtdauer der Atome an der negativen Stickstoffbande 4278 Å

Versuchsanordnung

Die experimentelle Anordnung für die Abklingungsmessungen an der N_2-Bande war gleich der schon öfter[2]) beschriebenen. Auch die Ausführung der Vergleichslichtaufnahmen, die Bestimmung des Absorptionsindexes des Keilwinkels, die Schwärzungsmessung wurde ohne Änderung durchgeführt. Besondere und genaue Ausarbeitung erforderte die Geschwindigkeitsmessung der zum Leuchten erregten Teilchen. Messungen der Geschwindigkeit der Moleküle des N_2 liegen vor von H. Rau[1]) mit Hilfe seiner Stäbchenmethode. Die Methode war für die vorliegende Arbeit unbrauchbar, da sie nur qualitative Messungen zuläßt. Gewöhnliche Dopplerverschiebungsaufnahmen — Anvisierung des Strahles senkrecht zur Flugrichtung — rufen eine nach violett verschobene Linie hervor, deren Abstand von der ruhenden Bande wegen ihrer Unschärfe nach der violetten Seite nicht genau zu messen ist. Durch eine Spiegelanordnung (vgl. Fig. 3) wurde nun der Strahl in seiner Flugrichtung, anvisiert und so erhielt man eine nach

---

[1]) A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien", 4. Aufl. 1924.

[2]) Vgl. vorher.

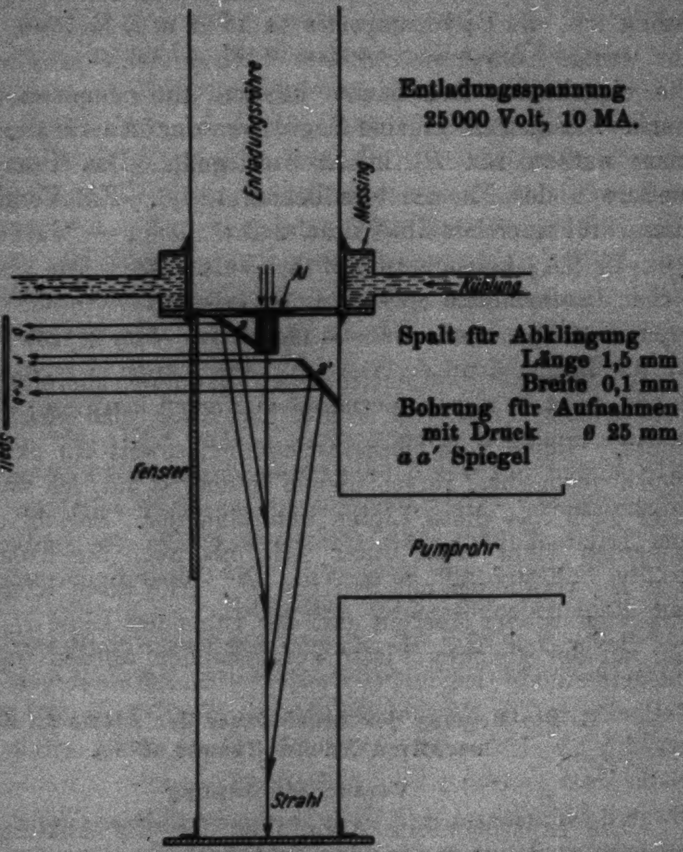

Entladungsröhre
Entladungsspannung
25000 Volt, 10 MA.
Messing
N
Kühlung
a
a'
Spalt
Spalt für Abklingung
Länge 1,5 mm
Breite 0,1 mm
Bohrung für Aufnahmen
mit Druck ø 25 mm
a a' Spiegel
Fenster
Pumprohr
Strahl

Fig. 3

---

[1]) Ann. d. Phys. 73. S. 266. 1924.

Rot verschobene Linie, deren Abstand von der scharfen Bandenkante gut meßbar war. Die Anordnung des zweiten Spiegels sollte zur Messung am abklingenden Kanalstrahl dienen. Der erste Spiegel ergab hier nur eine verschobene Linie, der zweite Spiegel eine unverschobene und eine verschobene. Da die Intensität des abklingenden Kanalstrahls (feiner Spalt) sehr gering und die Belichtungszeit dadurch sehr lang war, wurden nur wenige Aufnahmen an dem abklingenden Strahl hergestellt. Die eigentlichen Messungen wurden an einem starken normalen Kanalstrahl ausgeführt. An der Anordnung ist die kurze wassergekühlte Kathode (~ 5 mm) zu beachten, die besondere Lichthelle des Strahles ergab. Die Entladungsspannung, die einer Stabili-Voltanlage entnommen wurde (Strom etwa 10 MA.) betrug etwa 25000 Volt. Es wurde der schon vorher beschriebene Spektrograph wieder verwendet. Die Dispersion an der Stelle der Bande 4278 Å betrug 16 Å pro mm, für die Bande 3914 Å 10 Å pro mm. Auch für die negative Bande 3914 Å wurde die Geschwindigkeit bestimmt. Die Registrieraufnahmen Figg. 4 und 5, Taf. XXII für die Bande 4278 Å sind mit dem Übersetzungsverhältnis 1:7,6 und 1:46,4 aufgenommen. Als Verschiebung wurde jeweils der Abstand vom Bandenkopf (größte Schwärzung) bis verschobene Linie (größte Schwärzung) gemessen. Die Messungen wurden mit dem Registrierphotometer ausgeführt.

Bevor mit den Messungen der Geschwindigkeit mit der Spiegelmethode begonnen wurde, waren Aufnahmen mit der Methode von H. Rau ausgeführt worden. In einer Entfernung von 1,5 cm hinter der Kathode waren 3 Glasstäbchen mit einem Zwischenraum von je 1 cm angebracht. Die Aufnahmen von je 2 Stäbchen (1 + 2, 2 + 3) wurden miteinander verglichen. Sie ergaben keine wesentliche Abnahme der bewegten Teilchen auf der beobachteten Länge des Kanalstrahls. Die Intensität der verschobenen Linie gegenüber der ruhenden ist gering. Bei den Ablingungsaufnahmen zeigte sich an der Stelle des Stäbchens nur eine verschobene Linie.

Ergebnisse

Bei einer Entladungsspannung von 25000 Volt wurden folgende Geschwindigkeiten gemessen.

$$\text{Bande}\left\{\begin{matrix}4278\ \text{Å}\\3914\ \text{Å}\end{matrix}\right\} = 3{,}2\cdot 10^7\ \text{cm/sec},$$

$$\text{Funkenlinie}\left\{\begin{matrix}448\ \mu\mu,\ 458\ \mu\mu,\ 500\ \mu\mu\\464{,}3\ \mu\mu,\ 404\ \mu\mu\end{matrix}\right\} = 3{,}7\cdot 10^7\ \text{cm/sec}.$$

Für das Produkt $k\gamma$ (Absorptionsindex [k] × Tangens [γ] des Keilwinkels) ergab sich *bei 25000 Volt*

$$\text{für die \textit{Bande}}\left\{\begin{matrix}4278\ \text{Å}\\3914\ \text{Å}\end{matrix}\right\} k\gamma = 1{,}23,$$

$$\text{für die \textit{Funkenlinie}}\left\{\begin{matrix}453\ \mu\mu,\ 464\ \mu\mu\\500\ \mu\mu\end{matrix}\right\} k\gamma = 2{,}0.$$

Bei 15000 Volt

$$\text{für die Bande 4278 Å}\ k\gamma = 1{,}60.$$

Aus diesem Wert errechnet sich für die Dämpfungskonstante 2α $2\alpha = k\gamma v = \frac{1}{T}$ und die Leuchtdauer T

$$\text{Bande 4278 Å}\left\{\begin{matrix}2\alpha = 3{,}94\cdot 10^{+7},\\T = 2{,}54\cdot 10^{-8}\ \text{sec}.\end{matrix}\right.$$

$$\text{Funkenlinien}\left\{\begin{matrix}2\alpha = 7{,}4\cdot 10^{+7},\\T = 1{,}35\cdot 10^{-8}\ \text{sec}.\end{matrix}\right.$$

Die Leuchtdauer der Bande ist also fast doppelt so lang, wie die der Funkenlinie. Zu demselben Ergebnis kam schon W. Wien bei seinen ersten vorläufigen Messungen.

Die erhaltenen Werte der Geschwindigkeit sind nun noch kritisch zu betrachten. H. Rau gibt aus seinen Messungen mit der Stäbchenmethode folgendes Verhältnis für die Dopplerverschiebung der Bande zu derjenigen der Funkenlinie an. Für Spannungen unter 10000 Volt sei das Verhältnis kleiner als das von der Theorie geforderte Verhältnis $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Für Spannungen von 10—20000 Volt würde es nahezu gleich $\frac{1}{\sqrt{2}}$, und für Spannungen von 30000 Volt an seien die Geschwindigkeiten nahezu einander gleich. Die vorher berichteten Messungen geben für das Verhältnis einen Wert größer als $\frac{1}{\sqrt{2}}$ an. Da mit diesem Wert — Spannung 25000 Volt — die Leuchtdauer ermittelt wurde und für die Spannung von 15000 Volt das Produkt $k\gamma$ bekannt ist, so läßt sich rückwärts die Geschwindigkeit für die Moleküle bei 15000 Volt errechnen. Aus früheren Leuchtdauermessungen an Stickstoff ist die Geschwindigkeit der Atome für die Funkenlinien bei 15000 Volt bekannt. Der Vergleich der aus der Leuchtdauer berechneten Dopplerverschiebungen für die Moleküle bei 15000 Volt mit denen für die Funkenlinien ergibt für das Verhältnis der Verschiebungen fast genau $1:\sqrt{2}$

$$T \text{ für die Bande } 4278 \text{ Å} = 2{,}54 \cdot 10^{-8} \text{ sec},$$

$$k\gamma \text{ für } 15000 \text{ Volt} = 1{,}6 \cdot 10^{7},$$

daraus

$$v_B = 2{,}34 \cdot 10^{7} \text{ cm/sec.}$$

v_F für die Funkenlinien für 15000 Volt

$$v_F = 3{,}3 \cdot 10^{7} \text{ cm/sec},$$

somit

$$\frac{v_B}{v_F} = \frac{2{,}34}{3{,}3} \sim \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Aus Messungen der magnetischen Ablenkung[1]) errechnete **W. Wien** für das Verhältnis einen Wert von nahezu ½. Diese Messungen wurden bei sehr geringer Spannung unter 10000 Volt durchgeführt und die Genauigkeit der Ausmessung bereitet bei diesem Versuch große Schwierigkeit. Wie oben erwähnt, hat **Rau** festgestellt, daß das Verhältnis unter 10000 Volt kleiner wird als $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Die vorliegende Geschwindigkeitsmessung bestätigt also das Resultat von **Rau** sehr gut und beweist, daß unter normalen Bedingungen 10—20000 Volt und geeignetem Röhrendurchmesser das Verhältnis der Verschiebungen der Bande zur Funkenlinie bei N_2 wirklich den theoretisch geforderten Wert von $\frac{1}{\sqrt{2}}$ besitzt. Ob die Deutung richtig ist, die **H. Rau** für die Abweichung des Verhältnisses von dem theoretischen Wert bei höherer und niedriger Spannung angibt, können die vorliegenden Messungen nicht entscheiden.

Zusammenfassung

Die Werte der Leuchtdauer der Starkeffektkomponenten von H_β, H_γ wurden mit einer für diese Zwecke besonders geeigneten Anordnung miteinander verglichen. Die Messungen ergaben *volle Gleichheit* der Leuchtdauerwerte der Komponenten untereinander.

---

[1]) Ann. d. Phys. 81. S. 994. 1926.

Mit Hilfe einer Spiegelanordnung wurde die Geschwindigkeit der Träger der N_2-Bande 4278 Å (3914 Å) bei einer Spannung von 25000 Volt quantitativ bestimmt. Der ermittelte Wert ermöglichte eine genaue Bestimmung der Leuchtdauer für die negative Bande 4278 Å. Sie ist doppelt so lang, wie die Leuchtdauer der Funkenlinien.

Hrn. Geheimen Rat Prof. Dr. W. Wien danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Überlassung der notwendigen Apparate.

München, Physikal. Inst. d. Universität, November 1927.

(Eingegangen 25. November 1927)

9. *Röntgenographische Untersuchung von passiven Metallen;*

von F. Krüger und E. Nähring

(Hierzu Tafel XXIII)

Trotz zahlreicher Versuche ist es noch immer nicht gelungen, das Wesen der Passivität der Metalle durch eine einwandfreie Theorie zu erklären. Die naheliegende einfache Oxydhauttheorie Faradays wurde durch die Versuche Hittorfs erschüttert; aber die vielen anderweitigen Versuche einer Erklärung konnten dem großen Tatsachenmaterial auf dem Gebiet der Passivität auch nicht voll gerecht werden. So ist die Oxydhauttheorie doch immer wieder[1]) in mehr oder weniger veränderter Form herangezogen, obwohl die Versuche zum optischen Nachweis der schützenden Schicht fehlschlugen.

Nun dürfte es vielleicht möglich sein, die Frage nach dem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer festen Oxydschicht auf passivierten Metallen durch röntgenographische Untersuchungen zu entscheiden. Nimmt man ein hinreichend feines Pulver des zu untersuchenden Metalls und passiviert es, so müßte der Anteil des Oxydes so groß werden, daß mit röntgenographischen Aufnahmen der Nachweis des Oxydes durch sein, von der des Metalles selbst abweichenden Gitterstruktur geführt werden könnte. Daß dies bis zu sehr geringen Dicken einer festen Oxydschicht möglich ist, soll unten näher gezeigt werden.

Untersuchungsmethode

Zur Untersuchung wurden teils die Methode von Debye-Scherrer, teils die von H. Bohlin-Seemann angewendet.

---

1) So auch in der Arbeit von C. W. Bennett u. W. S. Burnham, Ztschr. f. Elektrochemie 22. S. 377. 1916; diese Arbeit enthält auch einen zusammenfassenden Bericht über die früheren Arbeiten. Vgl. ferner den Bericht über die Passivitätserscheinungen von G. Grave, Jahrb. d. Elektronik 8. S. 91. 1911 und ferner G. Grube, Zeitschr. f. Elektrochem. 33. S. 389. 1927; auch H. Freundlich, G. Patscheke u. H. Zocher, Ztschr. f. phys. Chem. 128. S. 321; 130. S. 289. 1927.

Die Bohlin-Kamera konnte des abgeschrägten Bodens der Röntgenröhre wegen sehr nahe an die Austrittsspalte gebracht werden, so daß die Aufnahmen bei ganz engem Spalt (0,05 bis 0,02 mm) nur 3—4 Stunden dauerten bei einer Stromstärke von 20 MA. und einer Spannung von 20 KV, wenn mit Cu-K_α-Strahlung gearbeitet wurde. Wurde der Spalt auf 0,1 mm erweitert, so genügte schon eine Belichtungszeit von 2 Stunden und weniger.

Röntgenapparatur

Die Anordnung der Röntgenapparatur war die übliche, wie sie meist zur Röntgenuntersuchung benutzt wird. Die nötige Spannung lieferte ein kleiner Transformator von 800 Watt mit dem Übersetzungsverhältnis 1 : 75. Ein 500-Periodengenerator von 6 KW Leistung erzeugte die erforderliche Primärspannung von 240 V. Die Heizung der Glühspirale geschah durch eine isoliert aufgestellte Akkumulatorenbatterie von 8 V.

Neu war bei dieser Anordnung die Röntgenröhre selbst, die auf Vorschlag von Hrn. Dr. F. **Maske** konstruiert wurde. Die bisher benutzten Röntgenröhren aus Glas wiesen verschiedentliche Mängel auf; die Antikathoden sind auch durch Hartlöten schwierig hochvakuumdicht zu halten. Die Glasgefäße sprangen zu häufig bei einer plötzlich einsetzenden Gasentladung, auch ließ sich eine genügend intensive Kühlung der Röhre nicht erreichen. Daher wurde die ganze Röhre bis auf den Glasteil, der die Kathode und die Zuleitung zur Pumpe hielt, aus einem massiven Kupferstück gedreht und der Boden der Röhre direkt als Antikathode benutzt. Die Antikathode bestand hier also aus Kupfer und es wurde daher im allgemeinen mit Kupferstrahlung gearbeitet. Um auch mit Eisenstrahlung arbeiten zu können, wurde der Boden abgesägt und an seine Stelle ein Eisenboden aufgeschraubt, der außen zur Abdichtung des Vakuums mit Picein abgedichtet war. Auch die 0,05 mm starken Al-Folien waren mit Picein auf die Austrittslöcher für Röntgenstrahlen gekittet. Die Löcher wurden, wie auch die Fig. 1 zeigt, schräg in die Wandung gebohrt, damit die Bohlin-Kamera möglichst nahe an den Brennfleck gebracht werden konnte, da sie bei gerader Durchbohrung oben durch die Kühlung gehindert wurde. Damit zu gleicher Zeit mehrere Aufnahmen gemacht werden konnten, wurden vier Löcher in die Röhre zum Austritt der Strahlen gebohrt.

Nachstehende Fig. 1 gibt einen Durchschnitt der Röhre wieder.

Die ganze Metallröhre war geerdet. Auf Hochspannung befand sich nur der Teil, der die Glühspirale trug. Diese Anordnung der Röhre hat sich während der Arbeit (über 300 Aufnahmen) sehr gut bewährt. Die Röhre konnte bis zu 50 MA. und 22000 V. beansprucht werden. Doch wurde sie meistens, nachdem sie gehörig entgast war, nur mit 20000 V. und 20—25 MA. belastet. Mit der Zeit wurde die Antikathode angestochen und darum undicht, aber leicht ließ sich dann ein neuer Boden wieder aufschrauben. Sollte die Wolfram-

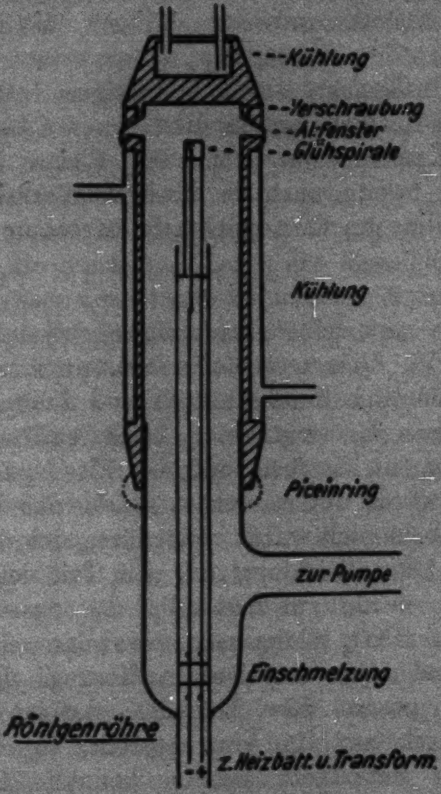

Kühlung
Verschraubung
Al-fenster
Glühspirale
Kühlung
Piceinring
zur Pumpe
Einschmelzung
Röntgenröhre
z. Heizbatt. u. Transform.
− +

Fig. 1

spirale erneuert werden, so mußte die ganze Röhre auseinander genommen werden, aber nach einiger Übung gelang es, die Röhre in höchstens einer Stunde wieder betriebsfertig zu machen. Auch war die Lebensdauer einer Spirale bei Arbeiten mit flüssiger Luft eine ziemlich lange, 4 bis 6 Wochen bei täglichem Betrieb von etwa 8 Stunden. Außer der großen Haltbarkeit hat die Röhre noch den Vorteil, daß sie leicht in jeder Werkstatt und aus billigen Mitteln hergestellt werden kann.

Die Bohlin-Kamera wurde in hiesigem Institut selbst angefertigt. Ihre Ausmaße waren dieselben wie bei H. **Bohlin.**[1]) Eine Debye-Kamera war von der Firma Zeiss bezogen, während eine zweite auch in hiesiger Werkstatt angefertigt wurde. Die Filme waren doppelseitig begossene Agfa-Röntgenfilme.

Eisen

Es wurde ganz feines Eisenpulver verwandt (Ferr. limat. alcohol Ph. GV). Dieses wurde in konzentrierte Salpetersäure geschüttet, ordentlich durchschüttelt und dann einige Minuten stehen gelassen. Es zeigte sich keine Auflösung und keine Gasentwicklung, ein Zeichen, daß das Eisen passiv war. Ein Gegenversuch wurde unternommen, indem das Eisen mit verdünnter HNO_3 behandelt wurde. Hier löste sich das Eisen sofort unter heftiger Gasentwicklung auf. Ein Teil des vorhin passivierten Eisens wurde zur Kontrolle des passiven Zustandes mit verdünnter HNO_3 übergossen; es zeigte sich keine Gasentwicklung und keine merkbare Auflösung. Das Eisen war also bestimmt passiv. Ein Teil des passiven Eisens wurde dann hydraulisch auf 100 Atm. gepreßt, so daß es in der Bohlin-Kamera untersucht werden konnte. Da nun aber passivierte Metalle bei Berührung mit aktiven sofort wieder aktiv werden, wurde Sorge getragen, daß das passive Eisen mit solchen nicht in Berührung kam. Es wurden deshalb die Form, die bei der hydraulischen Pressung benutzt wurde und ebenso die Präparathalter der Bohlin-Kamera mit Glimmer ausgekleidet oder mit Bakelit bestrichen. Nachdem das Pulver gepreßt war, wurde es nochmals mit konzentrierter HNO_3

---

1) H. **Bohlin**, Ann. d. Phys. 61. S. 421. 1920.

übergossen, etwas zum Trocknen an der Luft liegen gelassen und dann geröntgt. Die Röntgenaufnahmen dauerten 3 bis 4 Stunden (20 MA., 20 KV.). Nach Beendigung der Aufnahme zeigte sich das Fe-Blättchen wieder aktiv, es löste sich in verdünnter Salpetersäure auf. Auf dem Film war nur das Eisengitter zu entdecken. Da nun die Versuche in dieser Form nicht weitergeführt werden konnten, schlug der eine von uns (E. N.) vor, das Eisenpulver zusammen mit der konzentrierten Salpetersäure zu untersuchen. Natürlich war die Methode Bohlin zu diesem Zweck ungeeignet, und es wurde zur ursprünglichen Debye-Scherrer-Methode übergegangen. Es wurde deshalb passives Eisen zusammen mit konzentrierter Salpetersäure in dünne Glasröhrchen getan und dann geröntgt. Es zeigte sich aber, daß der Film ganz allgemein geschwärzt war und nur die stärksten Linien des Eisengitters zu sehen waren. Um diesem Übelstande abzuhelfen, wurde das Pulver in dünne Gummiröhrchen (Fahrradventilgummi) getan. Es war nun das Gitter des Eisens ohne besondere Schwärzung des Films recht deutlich zu sehen. Von Streifen, die von einem Oxydgitter herrühren könnten, war nichts zu entdecken. Vielleicht könnte auch der Gummi hindernd wirken. Um dies zu prüfen, wurde ein Leinenfaden im passiven Eisen und in der Säure herumgewälzt, so daß kleine Körnchen an ihm hängen blieben. Auch hier zeigte sich dasselbe Resultat. So wurden die Versuche 5 mal wiederholt, aber niemals war auch die geringste Spur von einem Oxydgitter zu entdecken. Fig. 2, Taf. I zeigt ein Röntgenogramm vom aktiven und passiven Eisen. Es wurden zur Sicherheit noch die Oxyde Fe_3O_4 und Fe_2O_3 untersucht. Es ergab sich für dieselben das bekannte Gitter.[1] Die Stellen, wo Interferenzstreifen dieser Oxyde liegen konnten, wurden auf den Aufnahmen von passivem Eisen besonders untersucht. Wie schon erwähnt, war keine Spur eines fremden Gitters zu entdecken. Hätte sich um die einzelnen Körnchen eine Schicht von nur 10^{-7} cm Dicke gebildet, so würde sie bei dieser Pulvergröße röntgenographisch zu erfassen sein, wie weiter unten beim Nickel erörtert wird.

---

[1] Vgl. P. P. Ewald, Kristallstruktur und Röntgenstrahlen, S. 303. Berlin 1923.

Eine Verschiebung der Interferenzstreifen war nicht nachzuweisen. Diese könnte ja eintreten, wenn pasives Eisen sich mit einem Gase, Wasserstoff oder Sauerstoff, belädt, ähnlich wie eine Gittererweiterung bei dem mit Wasserstoff beladenen Pd nachzuweisen ist. Man kann aber aus dem Fehlen einer nachweisbaren Gittererweiterung nicht schließen, daß eine Gasabsorption überhaupt nicht vorhanden ist. Bei Palladium, das doch entschieden größere Mengen Wasserstoff absorbiert als es vielleicht Eisen tut, beträgt die maximale Gittererweiterung nur 3,5 Proz. Es kann also beim passiven Eisen eine Gittererweiterung so gering sein, daß sie röntgenographisch nicht mehr nachzuweisen ist.

Nickel

Als zweites Metall wurde Nickel untersucht, auch dieses in Pulverform. Im Gegensatz zu Eisen wurde hier die elektrolytische Passivierung gewählt. Von allen Elektrolyten zeigte sich verdünnte Kalilauge am vorteilhaftesten. Bei Schwefelsäure, Chromsäure und Salpetersäure zeigte sich, daß das Nickel bei eintretender Erwärmung des Elektrolyten bald wieder aktiv wurde. Bei Kalilauge blieb es auch bei Erwärmung passiv, eine Beobachtung, die auch schon M. Le Blanc und Mario G. Levi[1]) gemacht haben. Das Nickelpulver wurde in kleine Leinenbeutelchen getan. In die Mitte des Pulvers ragte ein Nickeldraht, der die Zuleitung zur Spannungsquelle (220 V.) bildete. Als Kathode diente platiniertes Platinblech. Durch einen Umschalter konnte die Anordnung mit einem Elektrometer verbunden und so das Potential des Nickels gegen eine Wasserstoffelektrode gemessen werden. Das platinierte Platinblech wurde zu diesem Zweck mit Wasserstoff umspült. Es zeigte sich folgendes.

Kurz nach Stromschluß stieg das Potential der Nickelanode auf + 0,6 V. und blieb es auch trotz der nicht zu verhindernden Erwärmung des Elektrolyten. Nach Öffnen des Stromes sank das Potential allmählich im Verlauf von etwa einer $^3/_4$ Stunde auf + 0,1 V. Nach 3 Stunden ungefähr war es auf − 0,1 bis − 0,2 V. gesunken. Das Nickel war also wieder aktiv geworden. Es hielt sich also 3 Stunden lang

---

1) M. Le Blanc u. Mario G. Levi, Boltzmann-Festschrift S. 183, 1904.

passiv. Nickel als Kathode geschaltet, ergab ein Potential von $-0{,}2$ bis $-0{,}3$ V. gegen Wasserstoff. Das so passivierte Nickelpulver wurde unter denselben Versuchsbedingungen, wie bei Eisen, zu dünnen Blättchen gepreßt, nochmal anodisch polarisiert und dann nach der Methode Bohlin geröntgt. Nach Verlauf der Aufnahmen, 3—4 Stunden, zeigte das Potential den Wert $+0{,}1$ V. gegen Wasserstoff an. Doch wurde das Nickel auch noch nach der Debye-Scherrer-Methode untersucht, wobei das Nickelpulver sich mit Kalilauge in Gummiröhrchen befand. Man vermeidet dabei das Pressen, gewinnt also dadurch an Zeit. Das passive Nickel wurde hier genau so wie das Eisen untersucht. Die Belichtungszeit dauerte hier nur 2—3 Stunden (20 MA., 20 V. und Eisenantikathode). Das Röntgenogramm ergab bei allen 15 Versuchen nur das reine Nickelgitter. Fig. 3, Taf. XXIII zeigt zwei Röntgenogramme des Nickels. Ebenso wie bei Eisen wurden auch die Oxyde NiO und Ni_2O_3 röntgenographisch untersucht und dann besonders die Stellen, wo Interferenzstreifen beider Oxyde liegen könnten, auf den Aufnahmen von passivem Nickel untersucht. Auch hier konnte kein Oxyd nachgewiesen werden.

In beiden Fällen, bei passivem Eisen und bei Nickel kann also keine Oxydschicht nachgewiesen werden; wenigstens nicht von einer Dicke von mehr als 10^{-7} cm. Folgende Überlegung soll dies zeigen. Nach P. Scherrer[1]) können röntgenographische Untersuchungen weitgehende Aufschlüsse über die Größe der einzelnen Kriställchen liefern. Die Breite der einzelnen Interferenzstreifen nimmt mit abnehmendem Kristalldurchmesser zu. Erst von einer Minimalgröße von 10^{-5} bis bis 10^{-6} cm an, kann man aus der Breite der Interferenzstreifen auf die Größe der einzelnen Kristalle schließen.

Die Breite der Streifen ist dann abhängig:

1. Von dem Verhältnis der Seitenlänge des Kristalls zur Wellenlänge.

2. Vom Winkel, unter dem die Interferenz auftritt. Je größer der Winkel, desto breiter werden die Interferenzen.

---

1) P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen (in Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 394. 1920).

Scherrer untersuchte kolloidales Gold und fand für die kleinen Goldkriställchen eine Kantenlänge von $1{,}86 \cdot 10^{-7}$ cm. Die Halbwertsbreite, d. h. die Breite zwischen den Punkten, an denen die Intensität die Hälfte des Maximalwertes beträgt, beträgt für die Ebene 111 in diesem Falle bei Kupfer–K-Strahlung 3,6 mm. Eine dünne Schicht von 10^{-7} cm Dicke muß sich also nachweisen lassen, vorausgesetzt, daß ihre Gesamtmasse groß genug ist. Denn die Intensität einer Linie hängt ja natürlich davon ab, wieviel Ebenen an der Interferenz beteiligt sind. Ist der Radius des einzelnen Körnchens a, die Dicke der ringsherum gebildeten Schicht b, so ergibt eine einfache Rechnung für das Massenverhältnis des Körnchens zur gebildeten Hülle

$$\frac{m_a}{m_b} = c \cdot \frac{a^3}{3a^2 b + 3a b^2 + b^3},$$

m_a = die Masse des primären Körnchens,
m_b = die der ringsherum gebildeten Schicht,
c bedeutet das Verhältnis beider Dichten d_a/d_b.

Mikroskopisch wurden nun die Größen des Eisenpulvers und des Nickelpulvers bestimmt. Es ergab sich als mittlerer Wert der beiden ein Durchmesser von 10^{-4} bis 10^{-5} cm. Nimmt man nun für a beide Werte, und für b 10^{-7} und 10^{-6} cm an, so ergeben sich folgende Massenverhältnisse.

$a = 10^{-5}$ cm, $b = 10^{-7}$ cm, $m_a/m_b = c \cdot \frac{33}{1}$,
$a = 10^{-4}$ cm, $b = 10^{-7}$ cm, $m_a/m_b = c \cdot \frac{333}{1}$,
$a = 10^{-5}$ cm, $b = 10^{-6}$ cm, $m_a/m_b = c \cdot \frac{3}{1}$,
$a = 10^{-4}$ cm, $b = 10^{-6}$ cm, $m_a/m_b = c \cdot \frac{33}{1}$.

Um nun auch experimentell zu prüfen, ob etwa ein Massenverhältnis von 33:1 noch nachweisbar ist, wurden Nickel und Nickeloxydul im Massenverhältnis 50:1 zusammengemischt. Nachdem recht lange und intensiv durcheinander gerührt worden war, konnte mit dem bloßen Auge kein Unterschied mehr wahrgenommen werden. Mehrere Proben dieses so erhaltenen Gemisches wurden dann geröntgt. Es ergab sich nun, daß beide Gitter, sowohl das des Nickels, wie auch das des Nickeloxyduls, zu sehen waren. Das letztere war sogar recht gut und deutlich erkennbar. Die beiden Röntgenogramme, Fig. 4 auf Taf. XXIII, zeigen die beiden Gitter. Der erste Film gibt eine Aufnahme von Ni + NiO im unbestimmten Massenverhältnis. Hier wurde einfach NiO auf einem Ni-Draht gestrichen. Der zweite Film zeigt die beiden Gitter bei einem Massenverhältnis Ni : NiO = 50 : 1. Hätten sich bei Fe und bei Ni Oxydschichten gebildet, so müßten sie also bei einer Dicke von 10^{-7} cm erkennbar sein. Auch die Annahme, daß die Passivität durch eine Schicht eines bisher unbekannten Oxydes verursacht wird, dürfte damit hinfällig sein. Ebenso wie bei Eisen, war auch bei Nickel keine Verschiebung der Interferenzstreifen, die auf eine Gittererweiterung schließen läßt, nachweisbar.

Chrom

Als drittes passives Metall wurde Chrom untersucht. Chrom in Stücken, hergestellt nach **Goldschmidt**, bezogen von Heräus, wurde zu feinem Pulver gefeilt. Die Eisenfeilspäne wurden mit einem starken Magneten entfernt. Wie bei Nickel, wurde das Pulver in Leinwandbeutelchen getan und anodisch bzw. kathodisch polarisiert. Nachdem es dann zum Blättchen gepreßt und nochmals polarisiert worden war, wurde nach der Bohlinmethode eine Aufnahme gemacht. Chrom behält seine Passivität im Gegensatz zu den bisher untersuchten Metallen recht lange, es läßt sich nur durch kathodische Polarisation wieder völlig aktiv machen. Das Röntgenogramm ergab auch hier wieder das reine Chromgitter. Auch zeigte das kathodisch polarisierte Chrom röntgenographisch keinen Unterschied zum passiven, anodisch polarisierten. Vom Chrom wurden fünf Aufnahmen gemacht.

Zusammenfassung

Nach der Methode von **Debye-Scherrer**, z. T. auch nach der von **Bohlin-Seemann** wurde passiviertes, sehr feines Pulver von Eisen, Nickel und Chrom röntgenographisch untersucht. Es zeigen sich auf den Aufnahmen in keinem Falle die einem bekannten oder unbekannten Oxyd entsprechenden reinen Linien, sondern stets nur die der reinen Metalle, obwohl eine Oxydschicht von 10^{-7} cm Dicke Linien des Oxydes hätte ergeben müssen, und dann Nickelpulver im Gewichtsverhältnis 1 : 50 beigemischt, Nickeloxyd auch deutlich die Nickeloxydlinie zeigte. Diese Untersuchungen sprechen daher gegen das Vorhandensein von festen Oxydschichten bei den genannten Metallen im passiven Zustande. Eine molekulare Schicht von Sauerstoff, welche nach Tammann[1]) die Passivität bedingt, indem die freien Valenzen des Metalles in seiner Oberfläche durch Sauerstoffatome abgesättigt werden, während das Metallgitter unverändert bleibt, kann durch röntgenographische Untersuchung natürlich nicht nachgewiesen werden.

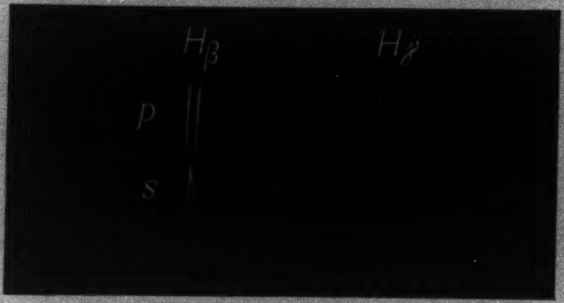
Für die Untersuchung standen Mittel der Notgemeinschaft zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen sei.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

---

1) G. Tammann, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 107. S. 104. 1919.

(Eingegangen 8. September 1927)



H_β, H_γ, Feld 70000 Volt cm^{-1}

Fig. 1

Komponente 1 **Komponente 2**

H_β, Feld 70000 Volt cm^{-1}

Fig. 2

H. Kerschbaum

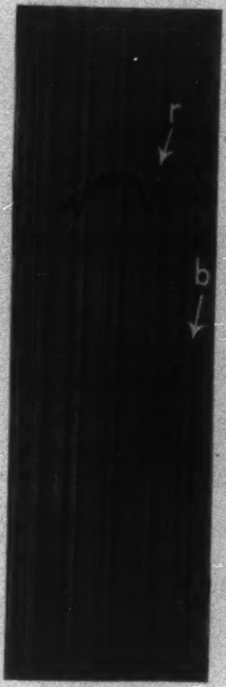


Fig. 4
N_2-Bande 4278 Å
(1 : 7,6)

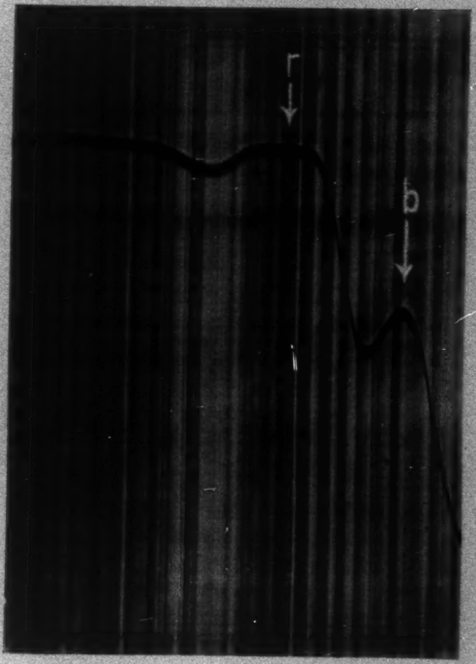


Fig. 5
N_2-Bande 4278 Å
(1 : 46,4)

H. Kerschbaum

Eisen
aktiv
passiv

Fig. 2

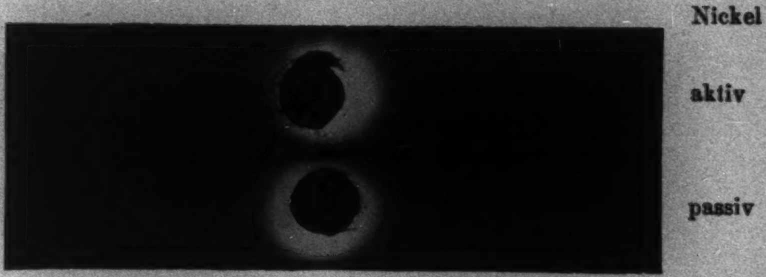

Nickel
aktiv
passiv

Fig. 3

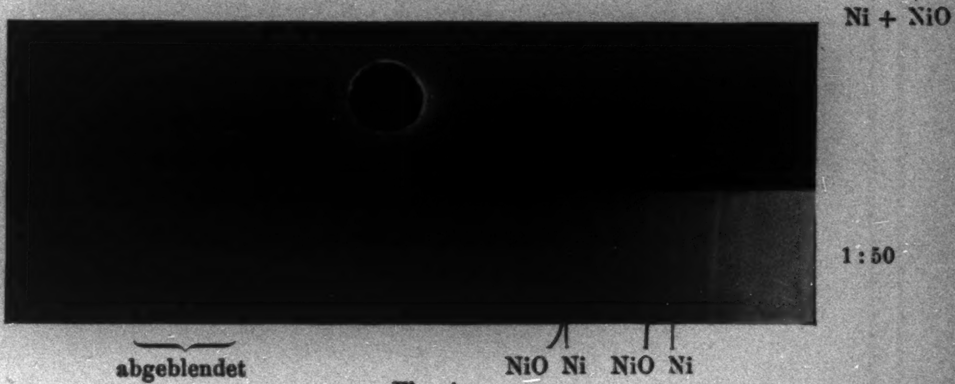

Ni + NiO
1 : 50
abgeblendet
NiO
Ni
NiO
Ni

Fig. 4

F. Krüger u. E. Nähring

1927 № 24

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 84

---

1. *Über das Verhalten von langsamen Elektronen im Quecksilberdampf;*

von H. Beuthe

Hr. C. **Ramsauer**[1]) und Hr. H. F. **Mayer**[2]), dessen Arbeit auf Anregung von Hrn. P. **Lenard** ausgeführt wurde, haben bekanntlich gefunden, daß die freie Weglänge von langsamen Elektronen in Edelgasen in starkem Maße von der Elektronengeschwindigkeit abhängig ist, d. h. daß der Wirkungsquerschnitt der Edelgasmoleküle mit der Voltgeschwindigkeit der Elektronen variiert. Mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit erreicht der Wirkungsquerschnitt bei einer für das betreffende Gas charakteristischen Elektronengeschwindigkeit ein Maximum und fällt dann auf sehr kleine Werte herab. Neuerdings hat Hr. M. **Rusch**[3]) gezeigt, daß dieser Abfall bei Neon bis zur Meßgrenze um einige Zehntel Volt weiter geht, während die Wirkungsquerschnittfunktionen von Argon und Krypton bei einer Geschwindigkeit der Elektronen von 0,7 bzw. von 1,1 Volt ein Minimum besitzen, unterhalb dessen bei noch kleineren Geschwindigkeiten wieder ein Anstieg erfolgt.

Während man bis vor kurzem nach den Messungen von H. F. **Mayer**[4]), C. **Ramsauer**[5]) und R. B. **Brode**[6]) annehmen zu müssen glaubte, daß der Absorptionsquerschnitt von Wasserstoff und Stickstoff für kleine Voltgeschwindigkeiten konstant werde, erhielt Hr. **Rusch**[7]) für Wasserstoff einen steilen Anstieg der Kurve von der Geschwindigkeit Null her mit der

---

[1]) C. **Ramsauer**, Ann. d. Phys. 64. S. 513. 1921.

[2]) H. F. **Mayer**, Ann. d. Phys. 64. S. 451. 1921.

[3]) M. **Rusch**, Phys. Ztschr. 26. S. 748. 1925.

[4]) H. F. **Mayer**, a. a. O.

[5]) C. **Ramsauer**, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektrizität 19. S. 345. 1923.

[6]) R. B. **Brode**, Phys. Rev. 25. S. 636. 1925.

[7]) M. **Rusch**, a. a. O.

Andeutung eines Maximums bei etwa bis 1,5 Volt. Ferner hat Hr. Åkesson[1]) aus seinen Kurven für Stickstoff ein Absorptionsmaximum abgeleitet. Genaue Messungen der Querschnittskurven von Wasserstoff und Stickstoff hat dann Hr. E. Brüche[2]) vorgenommen und für beide Gase insofern einen ähnlichen Kurvenverlauf wie für die Edelgase gefunden, als die Querschnitte beider Gase beim Übergang zu kleinen Geschwindigkeiten ansteigen und bei etwa 1,2 (1,7), bzw. bei 1,5 (1,6) $\sqrt{\text{Volt}}$ ein Maximum erreichen; Stickstoff zeigt danach noch ein zweites Maximum bei etwa 4,2 (4,4) $\sqrt{\text{Volt}}$. Auch für das Salzsäuremolekül hat Hr. Brüche[3]) kürzlich in schwierigen Messungen den Charakter der Querschnittskurve festgestellt und ihn dem der Argonkurve ähnlich gefunden, insofern beide ein ausgeprägtes Maximum bei nicht sehr verschiedener Geschwindigkeit zeigen.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung, die auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. F. Krüger unternommen wurde, war, den Wirkunsquerschnitt für Metalldämpfe zu bestimmen. Da Metalldämpfe im allgemeinen als einatomig erkannt sind, so lag der Schluß nahe, daß ihr Verhalten dem der Edelgase langsamen Elektronen gegenüber gleichen würde. Hieran knüpfte Hr. Prof. Dr. Krüger den Gedanken, daß die große Durchlässigkeit von einatomigen Gasen in Zusammenhang mit der Supraleitfähigkeit steht. Denkt man sich die freien Elektronen in einem Leiter als ein Gas, dessen Atome den Gesetzen der kinetischen Gastheorie unterworfen sind und, daraus abgeleitet, mit fallender Temperatur an Bewegungsenergie verlieren, also ihre Geschwindigkeit vermindern, so kann man annehmen, daß die freien Leitungselektronen bei tiefen Temperaturen etwa in der Nähe des absoluten Nullpunktes nur noch eine geringe Geschwindigkeit haben. Diese wäre in Beziehung zu setzen zu derjenigen Elektronengeschwindigkeit, für welche der Metalldampf am durchlässigsten ist. Es kam für diese Untersuchung in erster Linie ein Metall in Frage, von dem die Supraleitfähigkeit gemessen war. Es wurde Quecksilber-

---

1) N. Akesson, Lunds Univ. Ars. N. F. Avd. II, Bd. 12, Nr. 11.

2) E. Brüche, Ann. d. Phys. 81. S. 537. 1926 u. 82. S. 912. 1927.

3) E. Brüche, Ann. d. Phys. 82. S. 25. 1927.

dampf gewählt, da er wegen seines hohen Dampfdruckes bereits wenig oberhalb der Zimmertemperatur untersucht werden konnte.

I. Versuchsanordnung

1. Meßkästchen

Am besten geeignet für diese Arbeit schien die Methode von C. Ramsauer. Zu den orientierenden Versuchen wurde zunächst ein Meßkästchen genommen, wie es von C. Ramsauer[1]) beschrieben worden ist. Da aber anzunehmen war, daß sowohl die lichtelektrische Zinkplatte, als auch das ganze Kästchen durch den Quecksilberdampf amalgamiert werden würde, wurden verschiedene Materialien, die für die Herstellung des Kästchens in Frage kommen konnten, in dieser Hinsicht untersucht. Selbstverständlich mußte das Metall vollkommen unmagnetisch sein, um eine Verzerrung des äußeren Magnetfeldes zu vermeiden. Außer Platin, Wolfram, Molybdän kam noch Kruppscher V 2A-Stahl in Betracht, der sich aber dann als etwas paramagnetisch erwies. Für die endgültige Anordnung wurde ein Meßkästchen[2]) aus Molybdän angefertigt, dessen Anordnung aus folgender Fig. 1 ersichtlich ist:

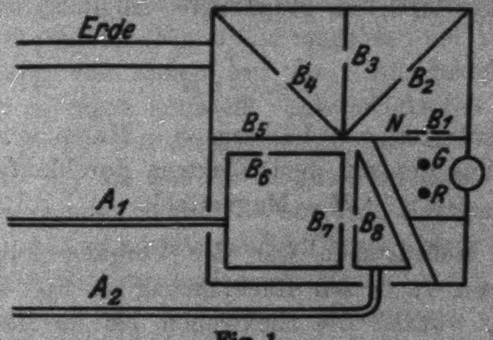


Fig. 1

Das Kästchen unterscheidet sich im wesentlichen von dem von C. Ramsauer dadurch, daß an die Stelle der Zinkplatte, aus der die Elektronen lichtelektrisch ausgelöst wurden, ein

---

[1]) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 516. 1921.
[2]) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 66. S. 545. 1921.

Glühdraht für die Elektronenerzeugung trat. Diese Umänderung erschien unbedingt erforderlich, um eine Anregung des Quecksilberdampfes durch das einfallende Licht zu vermeiden, da sich angeregter und neutraler Quecksilberdampf langsamen Elektronen gegenüber verschieden verhalten dürfte. Der Einwand, daß der Quecksilberdampf durch vom Glühdraht emittierte Ultraviolettstrahlung angeregt werden könnte, ist hinfällig, da die Ultraviolettstrahlung des Glühdrahtes verschwindend klein ist. Es bestand weiterhin die Möglichkeit, daß ein durch den Glühdraht erzeugtes magnetisches Feld die Elektronenbahn störend beeinflussen würde. Dies ist jedoch niemals beobachtet worden, da zur Verminderung dieses Feldes auf ein enges Parallellaufen der Zuführungen zum Glühdraht viel Sorgfalt verwendet wurde. Das Kästchen stellt, wenn man so sagen darf, einen Elektronenmonochromator dar. Die von einem Glühdraht ausgehenden Elektronen haben nicht die gleiche Geschwindigkeit, es gilt für sie das Maxwellsche Verteilungsgesetz, abgesehen von sonstigen Einflüssen. Um nun Elektronen von möglichst einheitlicher Geschwindigkeit zu erhalten, muß man die Elektronen nach ihren Geschwindigkeiten geordnet, räumlich trennen, ähnlich wie man weißes Licht durch ein Prisma in sein Spektrum zerlegt. Für Elektronen ist dies durch ein Magnetfeld möglich, nach der Beziehung:

$$v = \frac{e}{m} r H \tag{1}$$

(v = Geschwindigkeit, e = Ladung, m = Masse eines Elektrons und r = Radius des von dem Elektron durchlaufenen Kreises, H = Magnetfeld).

In dem Meßkästchen war der Vorgang folgender: Von dem Glühdraht G, dessen Rückführung in Fig. 1 mit R bezeichnet ist, wurden die Elektronen bis zu dem geerdeten Gehäuse durch ein an den Glühdraht angelegtes variables elektrisches Feld (— 1 bis — 50 Volt) beschleunigt. Kommen nun Elektronen durch die Blende B_1, die mit einem feinen Platinnetz bedeckt war, in den feldfreien Raum, so werden sie auf die durch die Blenden B_1, B_3, B_5, B_7 festgelegte Kreisbahn abgelenkt, vorausgesetzt, daß sie eine Geschwindigkeit haben, die einem außen an der Röhre angebrachten Magnetfeld nach der Beziehung (1) entspricht, und daß sie ungefähr parallel der Normalen auf der Netzebene laufen. Da den Blenden eine endliche Breite gegeben werden muß, ist es unmöglich, die Geschwindigkeit der auf der Bahn laufenden Elektronen vollkommen einheitlich zu machen. Inwieweit es erreicht wird, hängt hauptsächlich von der Breite dieser Blenden ab. Eine genaue Durchrechnung dieser Verhältnisse hat C. **Ramsauer** schon in diesen Annalen[1]) ausgeführt. Für die Versuche waren die Blenden B_1, B_3, B_5, B_7 1 mm breit und 7 mm hoch, die übrigen Blenden B_2, B_4, B_6, B_8 etwas breiter, damit die Kreisbahn auf keinen Fall durch sie gestört wurde. Der Radius des Kreises betrug im Mittel 10 mm ($r_1 = 10{,}5$ und $r_2 = 9{,}5$ mm). Zu Beginn der Messungen waren Versuche gemacht worden, die bei kleinen Beschleunigungsspannungen auftretende Raumladung in dem Raum des Kästchens, in dem sich der Glühdraht befand, durch ein positiv aufgeladenes Gitter zwischen B_1 und Glühdraht herunterzudrücken, was sich aber dann als nicht erforderlich erwies. Die kreisförmige Ausbiegung des Gehäuses (Fig. 1) rührt noch von diesen Versuchen her, hat also weiter keine Bedeutung. Es hatte sich aber für die weiteren Messungen als notwendig erwiesen, das ganze Kästchen mit einem schwach positiv aufgeladenen Schutzgitter (Fig. 3) zu umgeben, um zu verhindern, daß Elektronen von außen auf die Auffangekäfige oder ihre Zuführungen gelangen konnten. Schwierigkeiten bereitete die Wahl eines geeigneten Isolationsmaterials für die Auffangekäfige A_1 und A_2, die mit einem Quadrantenpaar des Elektrometers zu verbinden waren. Von dem Material mußte verlangt werden, daß es mit steigender Temperatur seine Isolationsfähigkeit nicht verliert und auch keine störenden Gase im Vakuum abgibt. Bei den ersten Messungen wurden 2 mm dicke, klare Quarzplatten eingesetzt, die senkrecht zur Achse geschliffen waren. Als es sich aber nach der Prüfung verschiedener Materialien herausstellte, daß Bernstein die oben erwähnten Bedingungen bis zu 50° C noch genügend erfüllte, wurde für die späteren Versuche Bernstein beibehalten.

---

1) C. **Ramsauer**, Ann. d. Phys. 45. S. 961. 1914.

2. Prinzip der Messungen

Die Intensität J_0 eines Elektronenstrahls verringert sich in einem Medium von der Dicke x nach der Beziehung:

$$J = J_0 \cdot e^{-\alpha x}, \tag{2}$$

wobei α der Absorptionskoeffizient ist.

Für ein Gas von $p = 1$ mm bei 0° C:

$$J = J_0 \cdot e^{-p \alpha x}. \tag{3}$$

Nach P. **Lenard** ist α die Summe der absorbierenden Querschnitte aller in 1 ccm bei 0° C und 1 mm Druck enthaltenen Gasmoleküle. Dem absorbierenden Querschnitt ist noch der überhaupt wirksame Querschnitt eines Moleküls gegenüberzustellen. Der erste umfaßt Absorption und Reflexion, während beim zweiten zu diesen beiden Vorgängen noch Diffusion hinzutritt. Ändert ein Elektron beim Zusammenstoß mit einem Molekül seine Richtung, aber nach allen Richtungen hin gleich viel und nur wenig seine Geschwindigkeit, so wird dieser Vorgang mit Reflexion bezeichnet. Diffusion bedeutet fast dasselbe, nur daß eine Richtungsänderung bevorzugt wird, und zwar nimmt die Wahrscheinlichkeit jeder Richtungsänderung schnell mit ihrer Größe ab. Auf theoretischer Grundlage fand nun P. **Lenard**, daß bei Elektronengeschwindigkeiten unterhalb 12 Volt keine Diffusion auftritt, ein Ergebnis, das C. **Ramsauer** später experimentell beweisen konnte. Das Fehlen der Diffusion bei diesen niederen Elektronengeschwindigkeiten gestattet es mithin, für den absorbierenden Querschnitt den überhaupt wirksamen Querschnitt eines Moleküls einzusetzen. In dem Elektronengeschwindigkeitsbereich, in dem diese beiden Querschnitte gleich sind, spricht C. **Ramsauer** kurz von Wirkungsquerschnitt. In Formel (3) kann also für α der Wirkungsquerschnitt q gesetzt werden.

Um größere Fehlerquellen, z. B. Intensitätsschwankungen zu vermeiden, hat C. **Ramsauer** diese Methode als Differenzmethode ausgebildet. Die Elektronen hatten zwei verschieden lange Wege zurückzulegen, beide einmal ohne und zweitens mit Gasfüllung. Für die Meßanordnung stellte die mit dem Netz bedeckte Blende B_1 den Elektronenausgangspunkt dar. In dem Auffangkäfig A_2 wurden die Elektronen nach Durchlaufen eines Dreiviertelkreises (bezeichnet mit W), in A_1 und A_2

(beide metallisch verbunden) nach Durchlaufen eines Halbkreises (bezeichnet mit w) aufgefangen. Für den Druck p_1 mögen die gemessenen Intensitäten mit J_{A_2} und $J_{A_1+A_2}$, für den Druck p_2 mit J'_{A_2} und $J'_{A_1+A_2}$ bezeichnet sein. Daraus ergeben sich nach Formel (3) vier Gleichungen:

$$J_{A_2} = J_0 \cdot e^{-p_1 q W},$$

$$J_{A_1+A_2} = J_0 \cdot e^{-p_1 q w},$$

$$J'_{A_2} = J'_0 \cdot e^{-p_2 q W},$$

$$J'_{A_1+A_2} = J'_0 \cdot e^{-p_2 q w}.$$

Durch Division des Quotienten $\frac{J_{A_2}}{J_{A_1+A_2}}$ durch $\frac{J'_{A_2}}{J'_{A_1+A_2}}$ ergibt sich:

$$\frac{\dfrac{J_{A_2}}{J_{A_1+A_2}}}{\dfrac{J'_{A_2}}{J'_{A_1+A_2}}} = e^{-q(W-w)(p_1-p_2)}.$$

Logarithmiert man diese Gleichung und setzt für $p_1 = 0$ (der unmeßbare Druck der Restgase) und $p_2 = p$, so erhält man den Wirkungsquerschnitt q aller in einem Kubikzentimeter bei 0° C und 1 mm Druck enthaltenen Gasmoleküle:

$$q = \frac{1}{p(W-w)} \ln \left(\frac{\dfrac{J_{A_2}}{J_{A_1+A_2}}}{\dfrac{J'_{A_2}}{J'_{A_1+A_2}}} \right). \tag{4}$$

W-w ist eigentlich die Weglängendifferenz

$$\frac{3r\pi}{2} - \frac{2r\pi}{2} = \frac{\pi}{2}\,\text{cm},$$

da im Mittel $r = 1$ cm. Bei genauerer Berücksichtigung der vorliegenden geometrischen Verhältnisse wurde für W-w = 1,45 cm gefunden.

Die in $A_1 + A_2$ oder in A_2 allein aufgefangenen Elektronenströme ergaben Geschwindigkeitsverteilungskurven der aus dem Glühdraht emittierten Elektronen, wenn die beschleunigende Spannung zwischen Glühdraht und geerdetem Gehäuse konstant gehalten, das Magnetfeld aber, das den Elektronen nach Formel (1) ihre Bahn vorschreibt, entsprechend variiert wurde. Eine genaue Geschwindigkeitsbestimmung der in der Kreisbahn laufenden Elektronen wurde einfach durch Messung der Magnetfelder erreicht. Es erübrigte sich also, die Verschiebung oder die Verzerrung der Geschwindigkeitsverteilungskurven durch den Spannungsabfall am Glühdraht bzw. durch ein Kontaktpotential zu berücksichtigen. Die Schaltung der Gesamtapparatur ist aus Fig. 2 ersichtlich.

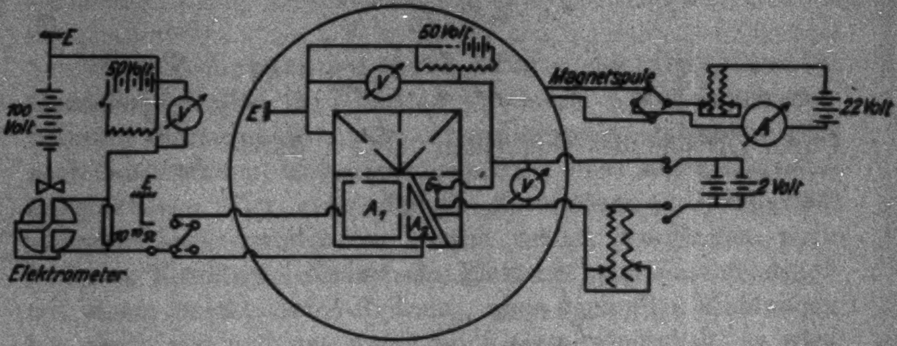


Fig. 2

3. Elektronenquelle

Nach einigen Versuchen teils mit lichtelektrisch ausgelösten Elektronen — eine Methode, die aber aus dem schon obenerwähnten Grunde aufgegeben werden mußte — teils mit Glühdrähten aus verschiedenen Metallen wurde schließlich ein dünner Platindraht als die für diesen Zweck geeignetste Elektronenquelle gefunden. Sein Querschnitt betrug 0,015 qmm, der dann durch Auswalzen auf ungefähr 1 mm Breite noch erheblich verringert wurde. Der Draht war deshalb so dünn gewählt, um den Heizstrom möglichst niedrig halten zu können, da die Möglichkeit bestand, daß durch sein Magnetfeld das Hauptfeld, das die Elektronen auf die geometrisch festgelegte Bahn zwingt, inhomogen gemacht werden könnte. Hierdurch hervorgerufene Störungen hätten sich in den Geschwindigkeitsverteilungskurven ausdrücken müssen, wurden aber bis zu den kleinsten gemessenen Geschwindigkeiten hin nicht bemerkt. Der Heizstrom betrug ungefähr 0,5 A, die Heizspannung, die dauernd kontrolliert wurde und sich über 10 Stunden lang vollkommen konstant hielt, wurde zwischen 0,8 und 1,0 Volt variiert.

4. Magnetfeld

Die außen an der Röhre angebrachte Magnetspule war eine Helmholtzspule[1]), um ein möglichst homogenes Magnetfeld zu gewährleisten. Das Prinzip der Spule ist bekanntlich das, daß sich zwei gleich große Windungen in einem Abstande gleich dem Radius der Windung gegenüberstehen. Der Draht ist also auf zwei Kegelstümpfe aufzurollen, deren Ergänzungskegel sich an den Spitzen berühren und einen Öffnungswinkel von etwa 126° C haben würden. Bei der benutzten Spule war der mittlere Radius $R = 9{,}7$ cm, groß genug, um ein homogenes Feld in der Ausdehnung des Meßkästchens zu erzeugen; die Windungszahl n war 40. Das magnetische Feld berechnet sich aus diesen Größen nach der Formel

$$H = \frac{32\pi \cdot n \cdot i}{5\sqrt{5} \cdot R \cdot 10} \text{ Gauss} \tag{5}$$

zu $H = 3{,}68$ Gauss für $i = 1$ Amp. Spulenstrom. Nach Formel (1) entspricht einer Geschwindigkeit von 1 Volt ein Magnetfeld von 3,36 Gauss für $r = 1$ cm. Mithin gehört zu einer Geschwindigkeit von 1 Volt ein Spulenstrom von 0,913 Amp. In guter Übereinstimmung damit wurde experimentell gefunden, daß 45 Volt Elektronengeschwindigkeit ~ 6,15 Amp. Spulenstrom entsprechen, woraus sich für 1 Volt 0,917 Amp. Spulenstrom ergeben. Zur Messung des Stromes diente ein 10 Ohm-Präzisionsinstrument von Siemens & Halske.

5. Elektrometermessung

Die Elektronenströme, die in die Auffänger A_1 und A_2 gelangten, waren von der Größenordnung 10^{-11} Amp. und wurden über einen Krügerwiderstand von etwa 10^{10} Ohm zur Erde abgeleitet. Die Spannung an diesem Widerstand wurde mit einem Quadrantenelektrometer von einer Empfindlichkeit von etwa 1600 Skalenteilen pro Volt gemessen. Die Nadelspannung betrug 100 Volt. Für die Aufnahme der Gegenspannungskurven konnte an der sonst geerdeten Seite des Krügerwiderstandes eine variable negative Spannung angelegt werden, wodurch nicht allein die Auffänger, sondern auch die Quadrantenpaare auf die gewünschte Spannung gebracht wurden

---

1) A. Gaugain, Pogg. Ann. 88. S. 442. 1853.

(Fig. 2). Hierdurch ergab sich selbstverständlich eine Änderung der Spannung des Quadrantensystems gegenüber der Nadelspannung, mithin auch der Elektrometerempfindlichkeit, die bei der Auswertung der Messung berücksichtigt werden mußte.

6. Vakuum

Die Pumpenanordnung bestand aus einer Ölkapselpumpe als Vorpumpe und aus einem Pumpenaggregat Quecksilberdampfstrahl — und Diffusionspumpe von der Firma Greiner & Friedrichs. Später trat an die Stelle des Aggregats eine Rotations-Quecksilberpumpe nach Gaede, die das Vorvakuum für eine Diffusionspumpe nach Langmuir lieferte. Um die Versuchsröhre, in der sich das Meßkästchen befand, möglichst gasfrei zu erhalten, wurde sie, selbstverständlich ohne den Quecksilber enthaltenden Ansatz, bereits mehrere Stunden vor Beginn der Meßreihen mit Hilfe eines elektrischen Ofens auf etwa 120° C erwärmt. Gleichzeitig wurde die Temperatur des Glühdrahtes bis weit über die bei der Messung erforderliche gesteigert. Unmittelbar an der Röhre lagen ein Ausfrier- und ein Kohlerohr (beide mit flüssiger Luft gekühlt), deren Aufgabe es war, sowohl Dämpfe zu beseitigen, als auch die Pumpen in ihrer Wirkung zu unterstützen. Während der Messungen — ausgenommen die Argonmessungen, die zur Prüfung der Gesamtapparatur gemacht werden mußten — wurde dauernd evakuiert. Ein angebrachtes Vakuummanometer nach MacLeod (Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-4}$ mm = 2,2 mm Abstand von dem Ende der Kapillare) zeigte während der Messungen ein nicht mehr meßbares Vakuum an.

7. Gaseinfüllung und Dampferzeugung

Die Gaseinfüllung gestaltete sich äußerst einfach. Nachdem die Röhre hoch evakuiert worden war, wurde zunächst Argon bis zu einem Druck von 0,1 mm eingelassen. Hierauf wurde die Röhre abermals sehr hoch evakuiert und mit Argon von dem für die Messung brauchbaren Druck gefüllt. Dieser Druck (etwa 0,01 mm) hielt sich während der ganzen Messung über mehrere Stunden konstant.

Schwierigkeiten bereitete dagegen die Erzeugung eines konstanten Quecksilberdampfdruckes. Nach vielen Versuchen wurde eine Anordnung, wie sie Fig. 3 wiedergibt, benutzt. Das Meßkästchen war in eine Glasröhre von 5 cm äußerem Durchmesser gebracht, die am unteren Ende in einen Quecksilber enthaltenden Ansatz ausgezogen war. Um den für die Wirkungsquerschnittsmessungen nötigen Quecksilberdampfdruck (0,003 bis 0,005) zu erzeugen, war das Quecksilber bis auf etwa 40° C zu erwärmen. Die Beziehungen zwischen Druck und Temperatur von Quecksilber sind den Tabellen von Landolt-Börnstein[1]) entnommen. Wie aus Teil III hervorgeht, wurden auch Messungen mit höheren Drucken bis 0,05 mm versucht. Eine gleichmäßige Erwärmung des ganzen Systems wurde dadurch erreicht, daß auf die gewünschte Temperatur gebrachtes Wasser mit einer kleinen Kapselpumpe in der in Fig. 3 angegebenen Weise durch den Wassermantel, der die untere Hälfte der Röhre umgab, getrieben wurde. Bemerkt sei noch, daß der den Ansatz umschließende Teil des Wassermantels abnehmbar war. Dies letztere war erforderlich, um die Verteilungskurven im Vakuum

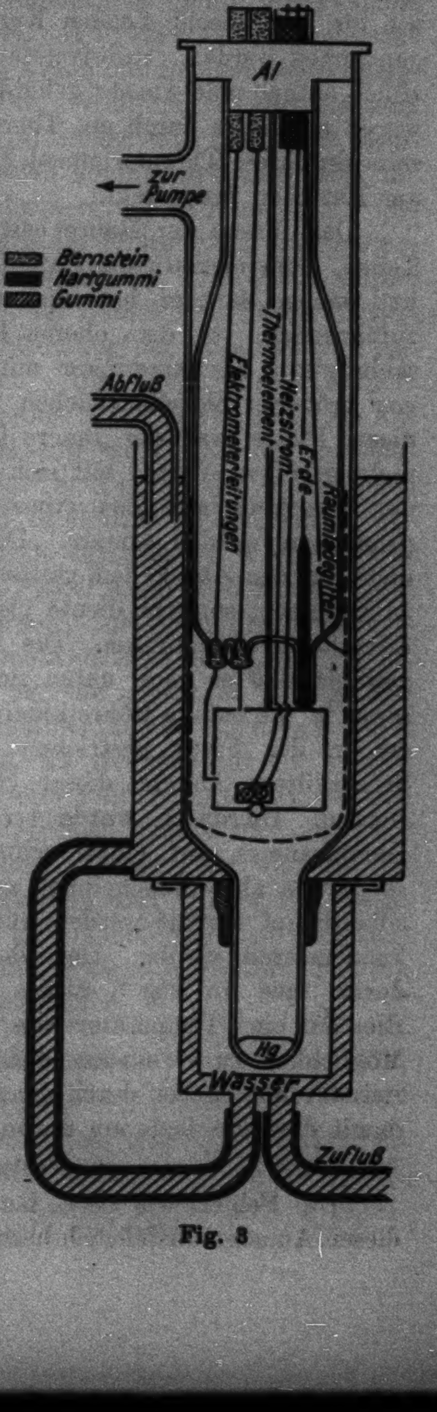

Al
zur Pumpe
Bernstein
Hartgummi
Gummi
Abfluß
Elektrometerleitungen
Thermoelement
Heizstrom
Erde
Raumladegitter
Hg
Wasser
Zufluß

Fig. 3

---

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen 1332. 1923.

aufnehmen zu können. Sie mußten nämlich, um eine geometrische Veränderung des Meßkästchens durch thermischen Einfluß zu eliminieren, bei derselben Temperatur des Kästchens wie die sich anschließenden Kurven in Quecksilberdampf aufgenommen werden. Selbstverständlich wurde dabei der Quecksilber enthaltende Ansatz gekühlt. Die Temperatur der Röhre wurde einerseits durch ein Thermometer im Wasser, andererseits durch ein Thermoelement Kupfer–Konstantan unmittelbar am Kästchen festgestellt.

Das Innere der Röhre bestand im wesentlichen aus zwei Teilen, dem eigentlichen Dampfraum mit dem Meßkästchens und einem darüber befindlichen Glaskörper mit den Stromzuführungen. An dem oberen Ende der Röhre war eine Abschlußplatte aus Aluminium mit Siegellack, unter Vermeidung von größeren Siegellackflächen im Vakuum, eingekittet. An dieser Platte war der innere Glaskörper befestigt, was den nicht geringen Vorteil mit sich brachte, daß durch Abnahme der Verschlußplatte das gesamte Innere der Röhre herausgenommen werden konnte. Dieser Glaskörper hatte jedoch nicht nur den Zweck, dem ganzen System eine gewisse Stabilität zu verleihen, sondern diente gleichzeitig als Abschluß für den eigentlichen Dampfraum. Die Form des Glaskörpers war so gewählt, daß er nach unten sich erweiternd mit wenig Spielraum in die äußere Röhre hineinpaßte. Durch geeignete Wahl des in der Figur gestrichelt gezeichneten Raumlade- oder Schutzgitters konnte dieser Spielraum beliebig verkleinert werden. Hierdurch wurde erreicht, daß der kalte Teil des Dampfraumes auf einen schmalen Ring vermindert wurde, so daß es als wahrscheinlich gelten durfte, daß mehr Quecksilberdampf erzeugt werden würde, als sich in dem Spielraum kondensieren würde. Der obere Teil des Spielraumes war durch eine in Fig. 3 nicht gezeichnete Kühlschlange aus Blei auf eine Temperatur von etwa 14° C gebracht, um nach Möglichkeit zu vermeiden, daß sich Quecksilber auf den Bernsteindurchführungen durch die Abschlußplatte kondensierte und damit die gute Isolation aufhob.

3. Fehlerquellen

Die Fehler, wie sie C. **Ramsauer** schon erkannt und in diesen Annalen ausführlich beschrieben und diskutiert hat, sind bei den Messungen berücksichtigt worden. Etwaige weitere Fehlerquellen könnten in der Verwendung des Glühdrahtes und in dem Quecksilberdampf selbst zu suchen sein. Daß gegen die Verwendung des Glühdrahtes nichts einzuwenden ist, geht daraus hervor, daß die von C. Ramsauer gemessene Wirkungsquerschnittskurve von Argon mit genügender Genauigkeit reproduziert werden konnte. Während bei der Messung von Edelgasen der in Formel (4) eingehende Druck mit ziemlicher Sicherheit bestimmt werden konnte, gestaltete sich die Dampfdruckmessung des Quecksilbers nur sehr ungenau. Obgleich die Temperatur im Innern der Röhre durch ein Thermoelement und die des Wassers beständig kontrolliert wurde, war trotzdem anzunehmen, daß der Dampfdruck durch die vorhandene, wenn auch geringe Strömung der abgelesenen Temperatur nicht genau entsprach. Die Größe dieses Fehlers konnte zwar nicht ermittelt werden; aber es erscheint die Annahme berechtigt, daß er während einer Messung konstant blieb, da schon einige Stunden vor Beginn der eigentlichen Meßreihen die ganze Apparatur in Betrieb gesetzt wurde, wodurch sich vollkommen konstante Verhältnisse in der Anordnung erwarten ließen. Dieser Fehler kann also als ein konstanter Faktor angesehen werden, mit dem die Wirkungsquerschnittskurve (Fig. 9) zu multiplizieren ist. Es kam bei dieser Untersuchung weniger auf die absoluten Beträge der Wirkungsquerschnitte des Quecksilberdampfes für die einzelnen Elektronengeschwindigkeiten an, als vielmehr auf den ganzen Verlauf dieser Kurve. Ein weiterer Fehler stellte sich bei den Messungen mit Quecksilberdampf noch heraus, der auch auf den Quecksilberdampf als Ursache zurückgeführt werden muß. Es traten nämlich falsche Elektronen oder Träger auf. Diese Fehlerquelle wird im Anschluß an die Meßergebnisse diskutiert werden. Im übrigen dürfte die Gesamtgenauigkeit der von C. Ramsauer erreichten gleichkommen.

II. Versuchsergebnisse

1. Wirkungsquerschnitt von Argon

Zur Prüfung der Gesamtordnung und der veränderten Meßmethode auf ihre Brauchbarkeit hin erschien es zweckmäßig, die von C. Ramsauer erhaltene Argonkurve zu reproduzieren und zwar unter denselben Bedingungen, die sich für die Quecksilbermessungen als notwendig erwiesen hatten. Bei den Vorversuchen mit Quecksilber hatte es sich nämlich herausgestellt, daß es, wie schon erwähnt, wegen der Steilheit der Quecksilberdampfdruckkurve und der noch vorhandenen, wenn auch geringen Strömung in der Röhre unmöglich war, den so geringen Dampfdruck durch Temperaturmessungen genau zu bestimmen. Hierdurch wurde es unmöglich gemacht, die Wirkungsquerschnittskurve Stück für Stück aufzunehmen, wie es sehr leicht für Argon geschehen konnte, sondern es war unbedingt erforderlich, die ganze Kurve ohne zeitliche Unterbrechung auf einmal zu messen. Das konnte nur geschehen, wenn die Messungen verkürzt wurden, die sich sonst auf Tage erstreckt haben würden. Für jede einzelne Beschleunigungsspannung konnte nicht die ganze Geschwindigkeitsverteilungskurve aufgenommen werden, sondern nur einzelne Punkte in der Nähe der Maxima. Aus diesen Punkten, durchschnittlich fünf, wurde das Mittel gebildet und daraus ein Wert für den Wirkungsquerschnitt ermittelt. Zur Kontrolle wurden selbstverständlich auch mehrere Verteilungskurven vollständig aufgenommen. Das Meßschema, wie es dann auch für die Quecksilbermessungen benutzt wurde, ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Tabelle 1

Magnetfeld i = Amp.	$\sqrt{\text{Volt}} = \sqrt{1{,}2\, i^2}$	Vakuum			Argon $p = 0{,}011$ mm			$\frac{J_{A_2}/J_{A_1+A_2}}{J'_{A_2}/J'_{A_1+A_2}} = Q$		q in $\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$
		$J_{A_1+A_2}$	J_{A_2}	$\frac{J_{A_2}}{J_{A_1+A_2}}$	$J'_{A_1+A_2}$	J'_{A_2}	$\frac{J'_{A_2}}{J'_{A_1+A_2}}$			
1,41	1,55	249	113	0,454	86	30	0,349	1,3	1,32	1,65
1,42		239	107	0,452	93	32	0,344	1,31		
1,40		234	107	0,457	91	31	0,341	1,34		

Die Voltgeschwindigkeit der Elektronen ergab sich aus dem Strom der Magnetspule durch experimentell gewonnene Daten nach der Beziehung: v (in Volt) $= 1{,}2\, i^2$ (i in Amp.).

Die Punkte der Wirkungsquerschnittskurve von Argon, die unter den oben erwähnten Bedingungen gemessen worden waren, sind in Fig. 4 eingetragen.

Die von C. Ramsauer gefundene Wirkungsquerschnittskurve ist die gestrichelt gezeichnete. Aus der Lage der Kurvenpunkte ist eine genügende Übereinstimmung der beiden Messungen und die Brauchbarkeit der Apparatur trotz der Umänderungen erwiesen.

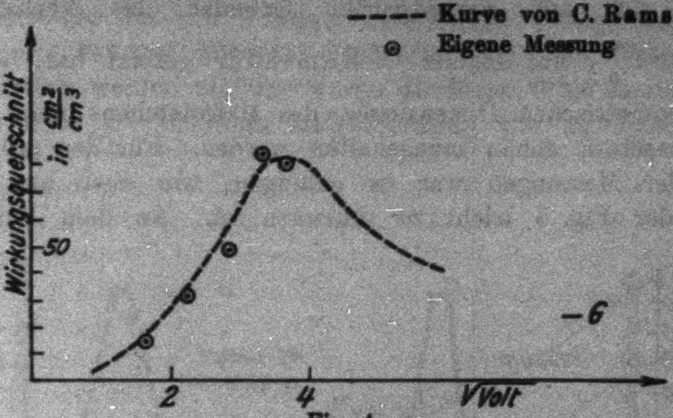


Fig. 4

2. Wirkungsquerschnitt von Quecksilberdampf

Die ersten Versuche mit Quecksilberdampf zeigten schon einen wesentlichen Unterschied zwischen seinem Verhalten und dem von Argon. Es wurden nämlich Elektronen mitgemessen, die ihrer Geschwindigkeit und Richtung nach nicht zu dem eigentlichen Elektronenstrom gehörten, sondern auf andere Weise in die Auffänger gelangten. C. **Ramsauer** nennt diese „falsche Elektronen“ und unterscheidet zwei Arten: die einen, die durch zerstreutes Licht photoelektrisch ausgelöst in die Auffänger gelangen, die anderen, die durch Trägerbildung, d. h. Anlagerung an Gasmoleküle, auf irgendwelchen Wegen die Auffangekäfige treffen. Die erstgenannte Art scheidet bei der vorliegenden Meßanordnung aus. Wohl aber ist es möglich, daß Quecksilberatome mit Elektronen Träger bilden können, im Gegensatz zu Argon, bei dem wegen seiner vollbesetzten äußeren Elektronenschale eine Anlagerung von Elektronen nicht stattfinden kann. Nach vielen Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen schien die Zahl der Träger, wie vermutet, vom Dampfdruck abhängig zu sein. Folgende Kurven mögen es erläutern:

Fig. 5 zeigt die Geschwindigkeitsverteilungskurven im

Vakuum und in Quecksilberdampf von $p = 0,018$ mm, sowohl für die beiden Auffänger $A_1 + A_2$ (die oberen Kurven) als auch für A_2 allein (die unteren Kurven) bei konstanter Beschleunigungsspannung von 7 Volt. Für das Vakuum ergibt sich aus geometrischen Gründen das Verhältnis $\frac{J_{A_2}}{J_{A_1+A_2}} = \frac{4}{9}$, wie bereits C. Ramsauer gezeigt hat, wenn die geometrischen Dimensionen des Meßkästchens beim Zusammensetzen genau innegehalten werden. Für den größten Teil der Messungen war es gelungen, wie auch aus beistehender Fig. 5 leicht zu erkennen ist. An dem Verlauf der beiden Quecksilberkurven fällt sofort auf, daß sie im Vergleich zu den Vakuumkurven wesentlich verbreitert sind. Da anzunehmen ist, daß für diesen kleinen Geschwindigkeitsbereich, über den sich diese Kurven erstrecken, alle Elektronen annähernd in demselben Maße absorbiert werden, so kann sich der Verlauf der Geschwindigkeitsverteilungskurven auch bei Gasfüllungen nicht wesentlich ändern. Da es aber trotzdem der Fall ist, muß angenommen werden, daß außer dem eigentlichen Elektronenstrahl noch solche Elektronen oder Träger mitgemessen worden sind, die ihrer Richtung und Geschwindigkeit nach nicht dazu gehören.

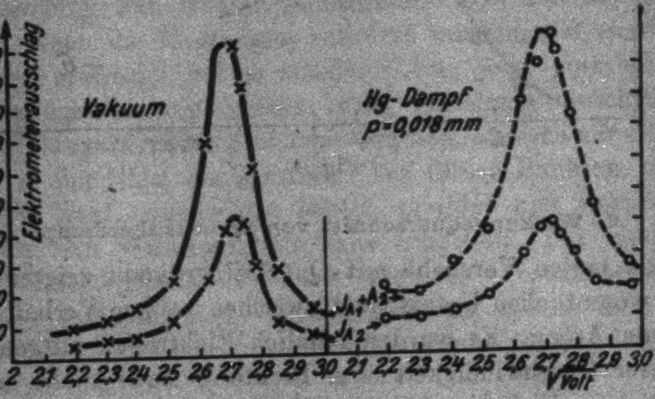


Fig. 5

Die größten Schwierigkeiten bereitete die Tatsache, daß verhältnismäßig mehr Träger nach A_2 gelangten, als in A_1 aufgefangen wurden. Bildet man für diesen Fall z. B. an den flachen Teilen der Quecksilberkurven den Quotienten $\frac{J_{A_1}}{J_{A_1+A_2}}$, so wird er unter Umständen größer als der für Vakuum. Das läßt die Durchlässigkeit von Quecksilberdampf für Elektronen größer als die von Vakuum erscheinen. Infolge der Überlegung, daß bei höherem Gasdruck noch mehr Träger mitgemessen werden müßten, wurde die Kurve 6 bei einem Druck von etwa $p = 0{,}05$ mm aufgenommen. Um zu entscheiden, ob diese Träger nur oberhalb der Resonanzspannung des Quecksilberdampfes (bei 4,9 Volt) auftreten oder auch unterhalb, ist die Kurve für eine mittlere Elektronengeschwindigkeit von 4,4 Volt gemessen worden. Sie gibt vielleicht Anhaltspunkte über die Natur und Herkunft dieser falschen Elektronen oder Träger.

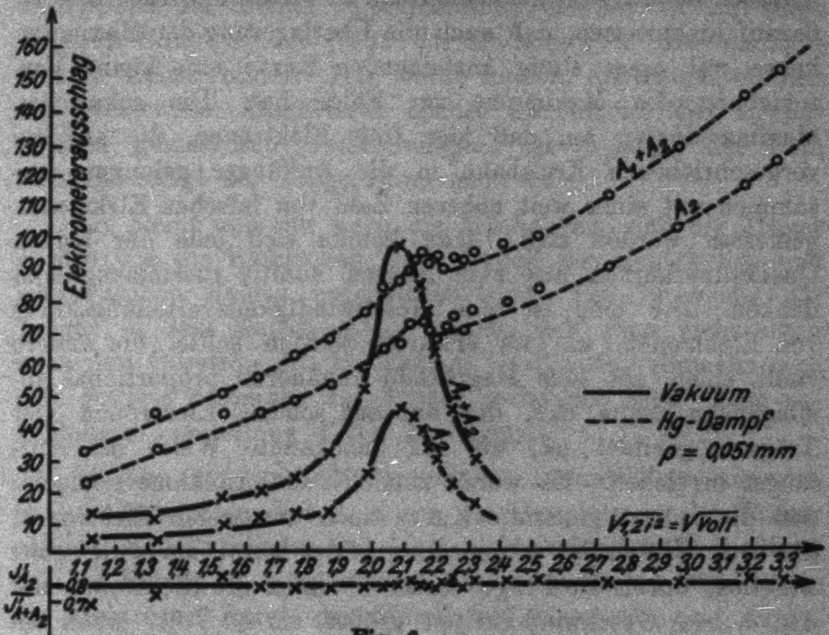


Fig. 6

Die beiden ausgezogenen Kurven in Fig. 6 stellen die im Vakuum gemessenen Elektronenströme dar. Sie zeigen den schon aus der Fig. 5 bekannten Verlauf. Die gestrichelt gezeichneten Kurven sind die bei Quecksilberdampffüllung aufgenommenen. Sie ähneln in keiner Weise mehr den Vakuumkurven, sondern steigen mit größer werdendem Magnetfeld allmählich an, ausgenommen die schwachen Maxima bei $2{,}14^2 = 4{,}6$ Volt.

Da die beschleunigende Spannung für diese Quecksilberkurven dieselbe war, wie für die Vakuumkurven, sollte sich das Maximum auch bei 4,4 Volt zeigen. Erklären läßt sich diese kleine Differenz von 0,2 Volt durch den erhöhten Spannungsabfall am Glühdraht, da bei der Aufnahme der Quecksilberkurven der Glühdraht stärker geheizt worden war, um noch meßbare Elektronenströme zu erhalten. Außerdem ist darauf hinzuweisen, daß auch die Überlagerung der Maximumkurve mit einer stetig ansteigenden Kurve eine kleine Verschiebung des Maximums zur Folge hat. Die schwachen Maxima deuten an, daß hier freie Elektronen, die auf der vorgeschriebenen Kreisbahn in die Auffänger gelangen, zusammen mit einer weit höheren Zahl von falschen Elektronen gemessen worden sind. Man könnte sich jede der beiden Quecksilberkurven aus zwei Kurven additiv zusammengesetzt denken. Die eine ist eine Geschwindigkeitsverteilungskurve von Elektronen, wie sie erwartet werden sollte, die andere stellt einen mit dem Magnetfeld annähernd proportional ansteigenden Strom dar, der nur aus solchen Elektronen oder Trägern gebildet ist, die auf unbekannte Weise die Auffänger erreichen. Es wurde zunächst die Annahme gemacht, daß die zuletzt genannte Kurve auch aus freien Elektronen, die vom Glühdraht stammen, gebildet wäre; sie wird sofort widerlegt durch die Frage, woher kommen die Elektronen mit den hohen Geschwindigkeiten größer als 10 Volt, wenn im Vakuum bei derselben Beschleunigungsspannung von 4,4 Volt solche Geschwindigkeiten überhaupt nicht festzustellen sind.

Sind es also tatsächlich Quecksilberatome, an die sich Elektronen angelagert haben? Auch diese Annahme ist nicht ganz sicher, obgleich sie einer gewissen Wahrscheinlichkeit nicht entbehrt. Daß diese Träger in einem ursächlichen Zusammenhang mit dem Quecksilberdampf stehen müssen, ist damit bewiesen, daß sie in Argon unter denselben Bedingungen nicht auftreten. Die Auffassung, daß die Träger negativ geladene Quecksilberatome sind, möge beibehalten werden.

Unter welchen Bedingungen und auf welchen Wegen erreichen diese Träger die Auffangkäfige? Man könnte zunächst die Annahme machen, daß sie unbeeinflußt von elektrischen und magnetischen Feldern auf Wegen, wie sie aus der kinetischen Gastheorie bekannt sind, in die Auffänger gelangen. Dann kämen für die Messungen nur diejenigen in Betracht, die in unmittelbarer Nähe der Auffänger gebildet werden, also etwa längs der Elektronenbahn zwischen den Blenden B_4 und B_5. Wenn aber mit wachsendem Magnetfeld bei konstanter Beschleunigungsspannung nur noch sehr wenige Elektronen die Blende B_3 durchlaufen, können sie auf ihrer weiteren Bahn in der Nähe der Auffänger in nur geringer Anzahl Träger bilden. Das würde heißen, die Träger müßten mit steigendem Magnetfeld ebenso abnehmen. Bis zu der größten gemessenen Geschwindigkeit ist es nicht der Fall, vielmehr steigt der Trägerstrom noch an.

Es bleibt nun nur noch die Möglichkeit, daß die Träger ebenso wie die Elektronen dem Einfluß des elektrischen und magnetischen Feldes unterworfen sind. Die Bewegung der Träger in dem Meßkästchen vollzieht sich dann nicht allein nach den Gesetzen der kinetischen Gastheorie, vielmehr muß eine gewisse Strömung der Träger vorhanden sein. Eine annehmbare Vorstellung davon ist folgende.

Wegen der großen Stromdichte unmittelbar um den Glühdraht wird in diesem Raum die Hauptmenge der Träger gebildet und durch das angelegte elektrische Feld in Richtung auf die Blende B_1 beschleunigt. Dann werden sie ebenso wie die Elektronen durch das Magnetfeld abgelenkt und durchlaufen die vorgeschriebene Kreisbahn, falls ihre Geschwindigkeit dem angelegten Magnetfeld entspricht. Es müssen sämtliche Geschwindigkeiten von 0 bis maximal 2 km/sec (entsprechend der durchlaufenen Spannung von 4 Volt) vorkommen. Es liegt nun der Schluß nahe, daß die in Fig. 6 gezeichneten Quecksilberkurven Teile von solchen Geschwindigkeitsverteilungskurven darstellen.

Die über 4,4 Volt in der Kurve hinausgehenden Geschwindigkeiten sind natürlich in Wirklichkeit niedriger, da bei der größeren Masse der Träger demselben Magnetfeld ($\sqrt{1{,}2\, i^2} = \sqrt{\text{Volt}}$) eine kleinere Geschwindigkeit entspricht als bei Elektronen.

Von Interesse an den beiden Quecksilberkurven dürfte noch sein, daß der Quotient

$$\frac{J_{A_2}}{J_{A_1+A_2}}$$

über den ganzen Geschwindigkeitsbereich annähernd konstant bleibt. Die Werte für diese Konstante sind in Fig. 6 unterhalb der Kurven eingetragen. Im Mittel hat sie den Wert 0,8 und übersteigt damit bei weitem den im Vakuum gemessenen Wert

$$\frac{J_{A_2}}{J_{A_1+A_2}} = \frac{4}{9}.$$

Das würde im Sinne der oben gegebenen Erklärung der Quecksilberkurven bedeuten, daß ein Trägerstrahl viel weniger divergiert als ein Elektronenstrahl, ein Schluß, der wegen des großen Massenunterschiedes von Elektronen und Quecksilberatomen (1 : 360000) als sehr wahrscheinlich gelten muß. Diese Konstante ist nur durch die geometrische Konfiguration des Meßkästchens bedingt und ist unabhängig vom Dampfdruck. Wie die Experimente zeigen, ist das in der Tat der Fall.

Es steht aber fest, daß bei hohem Gasdruck von 0,006 mm aufwärts und dementsprechend starker Elektronenemission sich zahlreiche Träger bilden, die dann mitgemessen das Resultat fälschen. Dieser Fehler steigt mit wachsendem Dampfdruck. Deshalb war es nötig, bei möglichst niederen Drucken und geringer Elektronenemission zu mesen. Zur genaueren Beurteilung wurden noch folgende Kurven aufgenommen, die in Fig. 7 eingetragen sind.

Sie wurden bei konstanter Potentialdifferenz zwischen Glühdraht und dem geerdeten Gehäuse, und zwar in der Nähe der Anregungsspannung des Quecksilberdampfes bei 4,9 Volt gewonnen. Gleichzeitig mit dem Einfluß des Dampfdruckes sollte nämlich festgestellt werden, ob der Wirkungsquerschnitt des Quecksilberdampfes nahe der Anregungsspannung irgendwelche großen Veränderungen erleidet. Das einzige Anzeichen hierfür ist vielleicht in dem Maximum der zweiten Kurve ($p = 0{,}003$) zu finden, in dessen Nähe sich ein kleiner Knick vorfindet. Diese Abweichung vom normalen Verlauf würde aber höchstens einer Änderung von 5 Proz. entsprechen, was die Fehlergrenzen nur wenig überschreitet. Der Knick liegt bei einer Spannung von 4,9 Volt. Im übrigen ist die Kurvenform im Vergleich zu den Vakuumkurven genügend erhalten geblieben. Hieraus ist zu schließen, daß Elektronen und nur wenig Träger zur Messung gelangt sind. Der Fehler, der durch die Träger in die Messungen hineingebracht wird, ist bei diesen niederen Drucken zu vernachlässigen, zumal für die Auswertung zur Wirkungsquerschnittsbestimmung nicht die ganze Kurve benutzt worden ist, sondern nur die Maxima, in deren Nähe der prozentuale Fehler am geringsten ist.

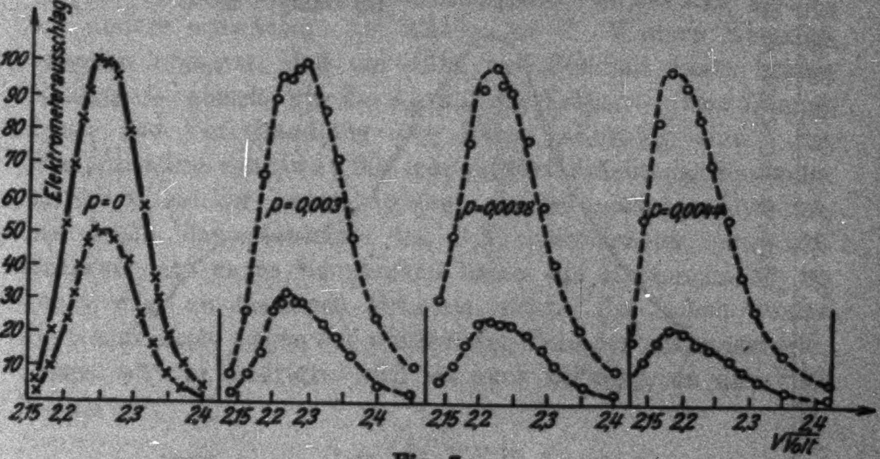


Fig. 7

Eine wichtige Tatsache sei noch erwähnt, die sich bei den Wirkungsquerschnittsmessungen ergeben hat. Die Trägerbildung war nicht nur vom Dampfdruck und Elektronenemission abhängig, sondern auch von der Vorbehandlung der Röhre. War nämlich der Dampfraum ohne den Quecksilber enthaltenden Ansatz kurze Zeit vor den Messungen durch Erwärmen möglichst quecksilberfrei gemacht worden, und der Glühdraht zum Zwecke der Entgasung weit über die für die Messungen brauchbare Temperatur erhitzt worden, so war die Trägerbildung gering. Wenn aber die Röhre unter Vakuum, angefüllt mit Quecksilberdampf von dem der Zimmertemperatur entsprechenden Dampfdruck, tagelang gestanden hatte, oder wenn die Messungen sich über mehrere Stunden erstreckten — die Zahl der Stunden schien abhängig vom Dampfdruck —, so konnten sich die Träger in so störender Weise bemerkbar machen, daß die Messung abgebrochen werden mußte.

Das Ergebnis einer Wirkungsquerschnittsmessung, bei der die Träger als Fehlerquelle für die Messungen im Sinne der Darlegungen auf S. 969 keine merkliche Rolle spielten, ist in Fig. 8 eingezeichnet.

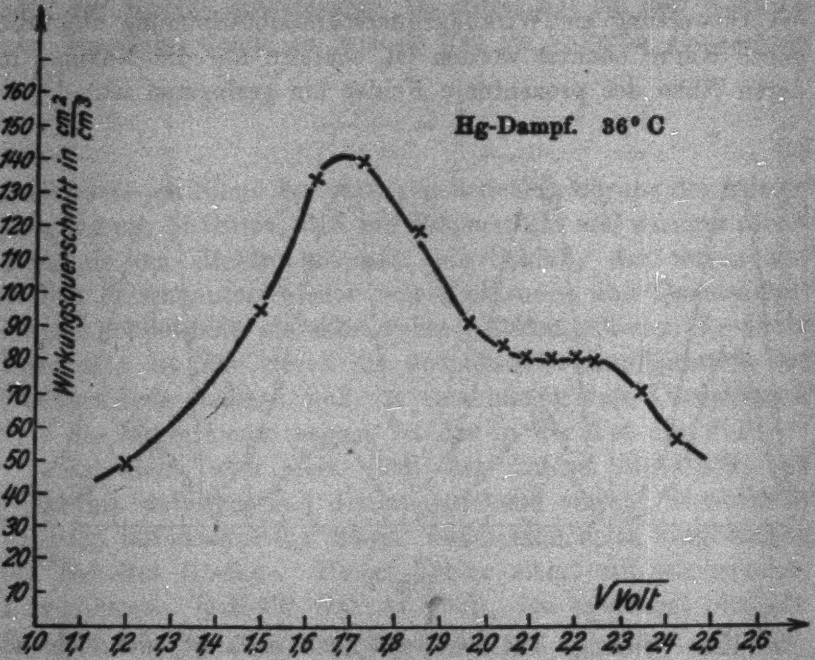


Fig. 8

Als Ordinate ist in Fig. 8 der Wirkungsquerschnitt aller in einem Kubikzentimeter bei 1 mm Druck enthaltenen Quecksilberatome aufgetragen, als Abszisse die Wurzel aus der Voltgeschwindigkeit der Elektronen. Die Wurzel aus der Geschwindigkeit ist beibehalten worden, um einen besseren Vergleich mit den von C. Ramsauer gemessenen Kurven für andere Gase zu ermöglichen. Der Dampfdruck des Quecksilbers ist nicht auf 0° C reduziert, wie es bei anderen Gasen möglich ist, sondern für 36° C beibehalten. Berechnet wurde der Wirkungsquerschnitt nach Formel (5).

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, ob etwa die

Stärke der Elektronenemission die Kurvenform beeinflußt. Es konnte festgestellt werden, daß das Verhältnis

$$\frac{J'_{\Delta_2}}{J'_{\Delta_1 + \Delta_2}}$$

bei Stromänderung um etwa das 50fache sich nicht wesentlich änderte.

Im Gegensatz zu den Edelgasen, die nur ein einziges Maximum des Wirkungsquerschnittes zeigen, lassen sich bei dieser Kurve deutlich zwei Maxima erkennen: Das steile mit dem Abfall nach kleinen Geschwindigkeiten zu bei $1{,}72^2 = 3$ V., das andere schwächere bei $2{,}21^2 = 4{,}9$ V. Weitere Kontrollversuche ergaben, daß die Höhe und Steilheit dieser beiden Maxima — ebenso wie die Anzahl der Träger — vom Dampfdruck und Vorbehandlung der Röhre abhängig sind. Bei Dampfdrucken von etwa 0,008 mm aufwärts scheint das Maximum bei 4,9 V. stärker hervorzutreten, als bei niederen Drucken, bei denen das Maximum bei 3 V. ausgeprägter erscheint. Anspruch auf große Genauigkeit haben die Messungen bei zu hohen oder zu niedrigen Drucken nicht. Bei hohen nimmt die Genauigkeit wegen der wachsenden Zahl der mitgemessenen Träger ab, bei niedrigen wird sie auch geringer, da das Verhältnis

$$Q = \frac{J_{\Delta_2} / J_{\Delta_1 + \Delta_2}}{J'_{\Delta_2} / J'_{\Delta_1 + \Delta_2}}$$

sich dann immer mehr dem Wert 1 nähert. Trotzdem scheint qualitativ die oben erwähnte Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes vom Dampfdruck zu bestehen. In Kurve 9 tritt sie deutlich in Erscheinung.

Sie wurde bei einer Temperatur des Quecksilbers von etwa 30° C und dem entsprechenden Dampfdruck von $p \sim 0{,}0026$ mm aufgenommen. Die Werte für den Wirkungsquerschnitt, die aus experimentell gewonnenen Zahlen berechnet sind, wurden für die Kurven mit einem Faktor von 1,3, der sich durch die ungenaue Dampfdruckbestimmung ergibt, multipliziert, um die beiden Kurven in Fig. 8 und 9 besser vergleichen zu können. Bei Betrachtung der beiden Kurven sieht man, daß das Maximum bei 3 Volt in der Kurve 9 — also bei niedrigerem Dampfdruck — steiler und höher in Erscheinung tritt, als in Fig. 8.

Wichtig ist, besonders für eventuelle Folgerungen für die Supraleitfähigkeit der Metalle, daß die Wirkungsquerschnittskurve für die kleinsten Elektronengeschwindigkeiten vom Maximum herab zu sehr kleinen Werten abfällt. Es verhält sich also in dieser Hinsicht der einatomige Quecksilberdampf analog wie die Edelgase, besonders Argon, Krypton und Xenon.

Die Untersuchungen von Hrn. R. **Minkowski**[1]) über die freie Weglänge von langsamen Elektronen in Quecksilberdampf haben ergeben, daß Quecksilberdampf für Elektronen von einer Geschwindigkeit von 4,9 Volt am wenigsten durchlässig erscheint. Dieses Ergebnis entspricht dem Maximum bei 4,9 Volt der Wirkungsquerschnittskurve in Fig. 8. Eine besonders ausgeprägte Weglängenanomalie unterhalb der Anregungsspannung läßt sich aus seinen Kurven nicht ersehen. Die von **Minkowski** benutzte Methode ist im Prinzip die folgende. Aus einer Glühkathode thermisch ausgelöste Elektronen erfahren auf einer

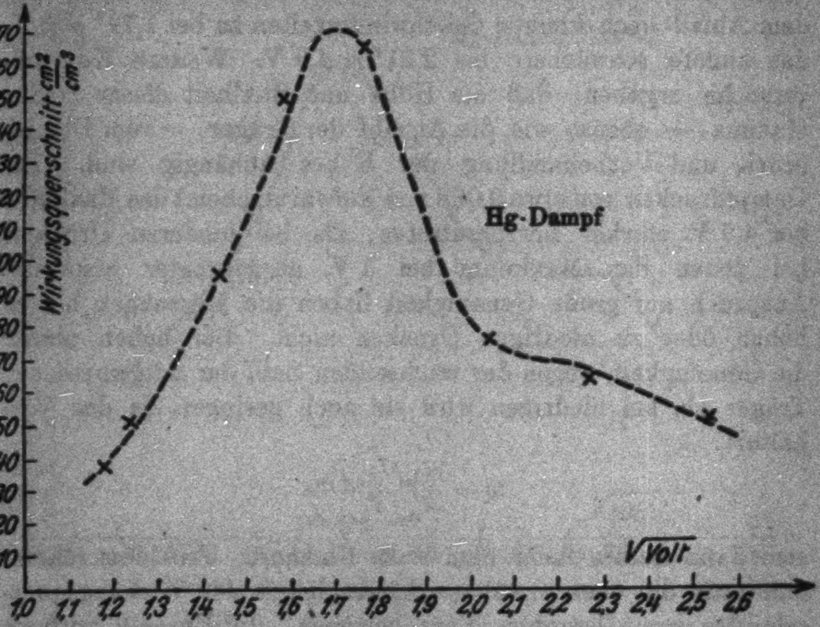


Fig. 9

---

[1]) R. **Minkowski**, Ztschr. f. Phys. 18. S. 258. 1923.

kurzen Strecke eine variable Beschleunigung, durchlaufen dann bis zum Auffänger einen langen Weg, auf dem sie durch ein konstantes Feld nur noch wenig mehr beschleunigt werden. Die zu messenden Kurven sind Stromspannungskurven, aus deren Verlauf auf Weglängenanomalien geschlossen wird. Die Messungen von Minkowski ergeben nur ein einziges Maximum, nämlich das bei 4,9 Volt. Nun sind jedoch die Messungen von R. Minkowski bei einem etwa 100fach größeren Dampfdruck ausgeführt worden als die vorliegenden. In Übereinstimmung hiermit zeigten auch Versuche mit der vorliegenden Anordnung, daß bei hohen Dampfdrucken das 4,9 Volt-Maximum gegenüber dem 3 Volt-Maximum stärker hervortritt.

Die Übereinstimmung der Lage des zweiten Maximums des Wirkungsquerschnittes bei 4,9 Volt mit der Anregungsspannung des Quecksilberdampfes legt die Vermutung nahe, daß das erstere vielleicht durch den Prozeß der Anregung bedingt sein könnte. Die Anregung nämlich hat einen Geschwindigkeitsverlust der anregenden Elektronen zur Folge, die so in ihrer Geschwindigkeit verminderten Elektronen fallen aus der durch die Stärke des Magnetfeldes und die Blenden vorgeschriebenen Bahn heraus und täuschen so eine Vergrößerung des Wirkungsquerschnittes vor.

Das Maximum bei 3 Volt würde im Gegensatz dazu einem *wirklichen* Maximum des Wirkungsquerschnittes entsprechen, dessen theoretische Deutung trotz einiger Versuche noch nicht befriedigend gelöst ist.

Mit dieser Deutung des zweiten Maximums bei 4,9 Volt im Quecksilberdampf stimmt überein, daß bei einigen Edelgasen, besonders beim Argon, aber angenähert auch bei Neon und Krypton, weniger gut bei Xenon das Maximum des Wirkungsquerschnittes mit der Anregungsspannung zusammenfällt. Es ist also wohl anzunehmen, daß bei diesen Gasen das Maximum, wenigstens zum Teil, mit bedingt ist durch den Geschwindigkeitsverlust infolge der Anregung. Ob dieser Anteil erheblich ist, können nur direkte Messungen der Zahl der Elektronen, die einen Geschwindigkeitsverlust erlitten haben, beweisen.

Um dies wenigstens qualitativ festzustellen, wurden mit der vorliegenden Anordnung Gegenspannungskurven[1]) aufgenommen, indem der Käfig A_1 mit dem Elektrometer verbunden wurde, während A_2 geerdet war. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen betrug 12 Volt, lag also oberhalb der ersten Anregungsspannung des Argons von 11,5 Volt. Der Druck des Argons betrug 0,0085 mm Hg. Die im Vakuum und im Argon aufgenommenen Kurven zeigten ein Maximum bei 3 Volt Gegenspannung. Die graphische Differentiation der beiden Kurven ergab die Geschwindigkeitsverteilungskurven. Wenn deren Genauigkeit auch nicht groß war, so zeigten sie doch qualitativ sehr deutlich, daß vor allem ein erheblicher Verlust an Elektronen mit Geschwindigkeiten zwischen 11,4—11,9 Volt vorhanden war und daß an Stelle der schnelleren Elektronen langsamere aufgetreten waren. Um quantitative Ergebnisse zu erhalten, müßte aber die Versuchsanordnung noch verfeinert werden.

Die Tatsache freilich, daß beim Helium das Maximum des Wirkungsquerschnittes bei sehr viel niedrigerer Geschwindigkeit liegt, als der Anregung entspricht, zeigt, daß das Maximum des Wirkungsquerschnittes allein durch den Geschwindigkeitsverlust infolge der Anregung nicht bedingt sein kann, sondern eine besondere, in der Konstitution des Atoms begründete Ursache haben muß.

Zusammenfassung

1. Um die Methode von C. Ramsauer zur Messung des Wirkungsquerschnittes von Quecksilberdampf versuchen zu können, wird diese dahin abgeändert, daß die zur Messung dienenden Elektronen nicht photoelektrisch, sondern glühelektrisch ausgelöst wurden.

2. Es wurde der Wirkungsquerschnitt von Quecksilberdampf gegenüber langsamen Elektronen gemessen. Die Kurve zeigt zwei Maxima, ein steiles bei 3 Volt und ein schwaches bei 4,9 Volt. Der Wirkungsquerschnitt von Quecksilberdampf ist vom Dampfdruck insofern abhängig, als bei niederen Drucken (0,002—0,006 mm) das Maximum bei 3 Volt höher und ausgeprägter hervortritt, als bei höheren Drucken.

---

1) Näheres siehe in der Dissertation des Verfassers, Greifswald 1926.

Die Wirkungsquerschnittskurve fällt zu den kleinen Elektronengeschwindigkeiten vom Maximum herab zu sehr kleinen Werten ab. Der Quecksilberdampf wird also für sehr kleine Elektronengeschwindigkeiten analog wie die Edelgase sehr durchlässig.

3. Auf Grund der Experimente ist es wahrscheinlich, daß Quecksilberatome langsame Elektronen von einer zur Anregung nicht ausreichenden Geschwindigkeit anlagern und längere Zeit festhalten können.[1]

Ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. F. **Krüger**, für die Anregung zu dieser Arbeit und die Unterstützung in ihrem Verlauf meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1] Von I. **Langmuir** (Phys. Rev. 25. S. 585. 1925) und im Anschluß daran von A. F. **Dittmer** (Phys. Rev. 28. S. 507. 1926) ist gezeigt, daß aus einer Glühelektrode mit gegebener Spannung, also definierter Geschwindigkeit, ausgesandte Elektronen in ionisiertem Quecksilberdampf in eigenartiger Weise zerstreut werden, und zwar so, daß ein Teil der Elektronen einen beträchtlichen Zuwachs an Geschwindigkeit erhält, während ein vergleichbarer Bruchteil eine annähernd gleiche Verzögerung erleidet. **Dittmer** glaubt diese auffallenden Geschwindigkeitsänderungen durch schnelle Schwankungen der Potentialverteilungen in der Nähe des Glühdrahtes erklären zu müssen, ohne indes die Existenz solcher Schwankungen direkt nachweisen zu können. Ob und wie weit dieser Effekt auch in die Messungen der vorliegenden Arbeit mit eingeht, könnten nur eingehende Versuche zeigen; die bei geringen Dampfdrucken aufgenommenen Wirkungsquerschnittskurven können aber dadurch nicht beeinflußt sein. F. **Krüger**.

(Eingegangen 7. September 1927)

2. *Die Umwandlung im β-Messing und der Abmagnetisierungsverlauf der ferromagnetischen Metalle;*

von C. H. Johansson

Einleitung

Der Abmagnetisierungsverlauf der ferromagnetischen Metalle Fe, Ni und Co ist ein altes Problem und die Frage nach der Ursache dazu, daß mit der Temperatur die ferromagnetischen Eigenschaften des Eisens verschwinden, hat zu einer großen Anzahl Hypothesen und Arbeiten angeregt. Die ferromagnetischen Phänomene können aber trotzdem nicht als endgültig behandelt oder erklärt angesehen werden, eine Tatsache, die deutlich zutage kommt durch die übersichtlichen Zusammenstellungen in neueren Handbüchern¹) und durch die Monographien über den Magnetismus²), die eben während der letzten Jahre erschienen sind. Abgesehen von den magnetischen Veränderungen, verläuft, wie **Matsuda**³) und **Tammann** und **Heusler**⁴) hervorgehoben haben, die β-Umwandlung im Messing in ganz analoger Weise wie die ferromagnetischen Umwandlungen, und auch in diesem Falle ist es nicht gelungen, eine genügende Erklärung der Umwandlungsursache zu geben.

Es ist hier die Frage wieder aufgenommen, weil es durch eine Untersuchung an gleichartigen Umwandlungen gewisser Mischkristallegierungen, die von **Borelius**, **Linde** und dem

---

1) **Geiger**, **Scheel**, Handbuch der Physik 15. 1926; **L. Graetz**, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus. 4. 1920.

2) **J. Würschmidt**, Die Wissenschaft. 74. Übersetzung von dem Ber. des Komitees über Theorien des Magn. des National Res. Council in Washington 1925; **C. E. Stoner**, Magnetism and Atomic Struktur, London 1926; **P. Weiss** u. **G. Foëx**, Le Magnetisme, Paris 1926.

3) **T. Matsuda**, The Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. Sendai Japan 11. S. 313. 1912.

4) **G. Tammann** u. **O. Heusler**, Ztschr. f. anorg. Chem. 158 S. 349. 1926.

Verfasser[1]) vorgenommen sind, möglich geworden ist, den inneren Verlauf dieser Umwandlungen festzustellen. Dabei liefern die Ergebnisse der Mischkristallumwandlungen auch Gesichtspunkte zu einer gitterkinetischen Deutung der Vorgänge bei β-Messing und den ferromagnetischen Metallen. Gleichzeitig ermöglicht die Untersuchung einige Schlüsse betreffs der konstituierenden Einheiten des Magnetismus.

Gemeinsame Züge der Umwandlungen

Die besonderen Schwierigkeiten, die für eine Deutung dieser Umwandlungen in festem Zustand vorhanden sind, hängen damit zusammen, daß sie sich prinzipiell von den normalen Phasenumwandlungen unterscheiden.[2]) Im Gegensatz zu den zweiphasigen Umwandlungen, die bei einer bestimmten Temperatur oder jedenfalls innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls in der einen oder anderen Richtung vollständig gemacht werden können, schreiten die hier in Frage kommenden Umwandlungen kontinuierlich innerhalb eines ausgedehnten Temperaturgebiets fort. Betrachtet man z. B. die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes, bekommt man sowohl bei den Mischkristallen wie beim β-Messing und den ferromagnetischen Metallen denselben Kurventypus (Fig. 1). Wegen des ziemlich linearen Verlaufs der Widerstandtemperaturfunktion aller normalen Metalle und Legierungen sind die Kurven in Fig. 1 sehr aufklärend und zeigen besonders deutlich bei $AuCu_3$, daß eine Umwandlung bei der Temperatur T_1 einsetzt, mit steigender Temperatur immer weiter fortschreitet, um bei dem ziemlich scharf definierten Punkt T_2 abgeschlossen zu sein. Die Kurven entsprechen dabei wirklichem Gleichgewicht, indem der Widerstand, sogar an dem steilen Teil in der Nähe von T_2, unverändert verbleibt, wenn die Temperatur längere Zeit konstant gehalten wird. Bestimmungen solcher Widerstandstemperaturdiagramme sind für die Mischkristalle von Borelius, Johansson und Linde[1]), für β-Messing von Imai[2]), für Eisen u. a. von Burgess und Kellberg[3]) und Holborn[4]) ausgeführt worden.

---

[1]) Noch nicht veröffentlicht. Eine vorl. Mitteilung ist in einem Aufsatz von **G. Borelius** in Kungl. Tekniska Högskolans Festskrift 1827–1927 zu finden (in Schwedisch).

[2]) Zu demselben Schluß sind auch **G. Tammann** u. **O. Heusler**, a. a. O., gekommen; vgl. auch **F. Wever**, Ztschr. f. anorg. Chem. 162. S. 193. 1927.

Für die Analyse dieses Umwandlungsverlaufs im festen Zustand bekommt man gute Haltepunkte durch einen Vergleich mit dem Dissoziationsprozeß eines Gases, denn hier ist die Ursache des kontinuierlichen Verlaufs wohl bekannt und hängt damit zusammen, daß sich der Prozeß einphasig abspielt mit einem jeder Temperatur entsprechenden dynamischen Gleichgewicht zwischen den Molekülen bzw. Ionen. Unter Verwendung verschiedener Werte der chemischen Konstante und der Dissoziationsarbeit, welche Größen in den einfachsten Fällen den Dissoziationsprozeß bestimmen, kann man auch Kurven bekommen (Fig. 2), die den verschiedenen Kurventypen des festen Zustands sehr ähneln. Die Analogie gründet sich dar-

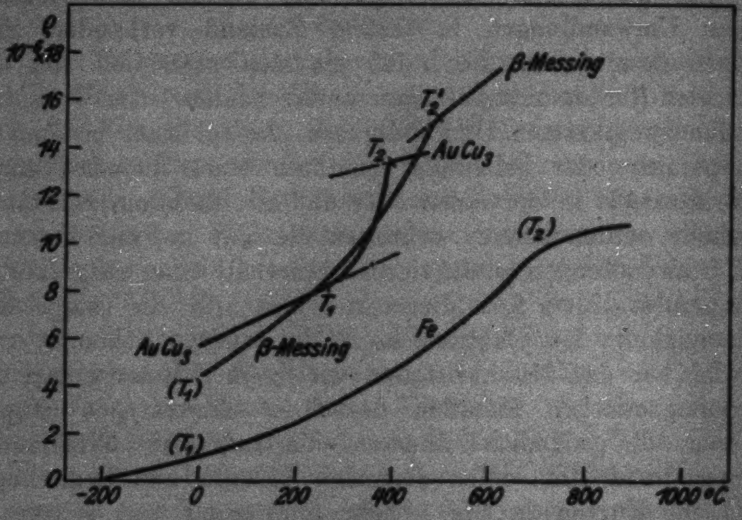


Fig. 1

---

1) G. Borelius, C. H. Johansson und J. O. Linde, a. a. O.

2) H. Imai, The Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. Sendai Japan 11, S. 313. 1912.

3) G. K. Burgess u. I. N. Kellberg, Bull. Bur. of Stand. 11. S. 457. 1915.

4) L. Holborn, Ztschr. f. Physik 8. S. 58. 1921.

auf, daß auch im festen Zustand die Umwandlungen einphasig verlaufen, kann aber übrigens nur von formeller Natur sein, denn es ist bei Kristallgittern dieser Art nicht möglich oder jedenfalls nicht zweckmäßig, von einer Dissoziation zu sprechen, indem keine in sich geschlossenen Moleküle oder Radikale, die dissoziiert werden können, vorhanden sind. Auch formell mathematisch dürfte ein bestimmter Unterschied vorliegen. So

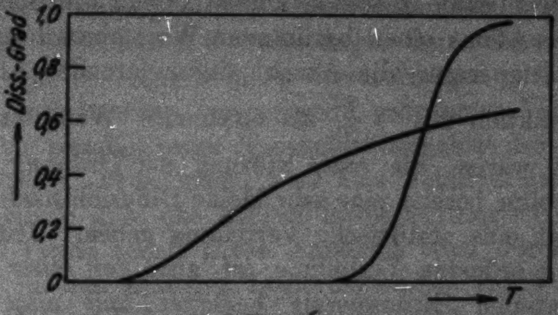


Fig. 2

ist die Dissoziationsarbeit vom Dissoziationsgrad, und also von der Temperatur ziemlich unabhängig, während die Umwandlungsarbeit im festen Zustand von der Ausgangslage stark abhängig ist, welcher Unterschied außer durch einen modifizierten Umwandlungsverlauf auch durch eine Temperaturhysteresis zum Ausdruck kommt.

Die Umwandlung in den Mischkristallen

Das Studium der Umwandlungen im festen Zustand ist bei den Mischkristallen besonders günstig, weil sie dort mit Veränderungen im Gitter verknüpft sind, die röntgenographisch festgestellt werden können. Gemäß Untersuchungen von Linde und dem Verfasser[1]) sind z. B. in den Reihen AuCu, PdCu und PtCu, bei und in der Nähe von 50 und 75 At.-Proz. Cu nach geeignetem Tempern, die Komponenten bei Zimmertemperatur regelmäßig verteilt, während sie oberhalb einer bestimmten Temperatur auf den Gitterpunkten statistisch ungeordnet verteilt sind, und die Umwandlung besteht in einem Übergang von der geordneten Verteilung in die statistisch un-

---

1) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Physik 78. S. 439. 1925; 82. S. 449. 1927. (Unten als a. a. O. (1) bzw. (2) bezeichnet.)

geordnete, und umgekehrt bei sinkender Temperatur. Am besten betrachtet man dabei erstenhands die Legierungen mit etwa 75 At.-Proz. Cu, denn bei 50 At.-Proz. Cu bewirkt die Ordnung ihrerseits eine Veränderung der Gitterstruktur, so daß die Phänomene weniger durchsichtig werden. Unter Annahme, daß das Maxwellsche Gesetz für die Energieverteilung unter den einzelnen Atomen gilt, und daß ein Platzwechsel erst dann zustande kommt, wenn die Schwingungsenergie des Atoms einen bestimmten Wert überschreitet, steigt mit der Temperatur die Anzahl diffundierender Atome nach einer e-Funktion mit $-\frac{b}{T}$ als Exponent. Wenn keine Kräfte vorhanden wären, die einer Störung der Ordnung entgegenwirkten, sollte bereits eine sehr kleine Diffusion nach genügend langer Zeit eine statistische Verteilung geben. Jede Störung von der geordneten Verteilung ist aber von einer Erhöhung der potentialen Gitterenergie begleitet und man bekommt daher bei jeder Temperatur ein dynamisches Gleichgewicht, entsprechend einer bestimmten relativen Ordnung. Dabei hängt die Möglichkeit, den Verlauf der Umwandlung im Widerstandstemperaturdiagramme abzulesen, davon ab, daß der elektrische Widerstand mit der Verteilung der Komponenten verknüpft ist, und zwar so, daß der Widerstand mit steigender Unordnung größer wird, wie in oben zitierter Arbeit von Linde und dem Verfasser gezeigt worden ist (siehe auch S. 987). Betreffend die Umwandlungstemperaturen, gibt es nach der hier entwickelten Anschauung des Umwandlungsverlaufs keine absolut bestimmte Temperatur T_1, wo die Umwandlung einsetzt, sondern sie hängt von der Meßgenauigkeit ab und ist als der Grenzwert, wo die Veränderungen wegen der Diffusion meßbar groß werden, zu betrachten. Eine direkte Bestimmung gemäß dieser Definition setzt voraus, daß sich Gleichgewicht innerhalb eines mäßigen Zeitraums einstellt. Die Temperatur T_2 dagegen hat einen bestimmten Wert und kann energetisch in der Weise bestimmt werden, daß unterhalb dieser Temperatur der Platzwechsel zwei bestimmter Nachbaratome mit einer Verkleinerung der potentiellen Energie des Gitters verbunden sein kann, indem die Ordnung besser wird, während der statistischen Verteilung oberhalb dieser Temperatur durch einen solchen Platzwechsel statistisch ungeordnet verbleibt und also keine Veränderung in der Gitterenergie veranlaßt.

Die Umwandlung im β-Messing

A. Charakteristik der Umwandlung

Beim β-Messing versagt gewissermaßen die röntgenographische Strukturanalyse, was damit zusammenhängt, daß Cu und Zn im periodischen Systeme angrenzende Grundstoffe sind und daher die Differenz in ihrem Streuvermögen zu klein ist, um sichtbare Interferenzen entsprechend geordneter Verteilung zu geben. Das ziemlich enge Konzentrationsgebiet des β-Messings bei etwa 50 At.-Proz. macht aber eine Metallverbindung CuZn wahrscheinlich, d. h. das kubisch körperzentrierte Gitter dürfte vom CsCl-Typus sein. Diese Annahme wird durch die Verhältnisse in den analogen Legierungsreihen AgZn und AuZn gestützt, denn bei ihren β-Phasen, die auch bei etwa 50 At.-Proz. liegen, kommen Gitter vom CsCl-Typus deutlich zutage.[1]) Nach dem Gesagten ist es selbstverständlich, daß die röntgenographischen Methoden keine Auskunft liefern können, ob die Umwandlung des β-Messings ebenso wie die Umwandlungen in den Mischkristallen von Verteilungsänderungen der Komponenten bedingt ist.[2]) Eine Analogiefolgerung wegen des Verhaltens der gleichartigen Umwandlungen in den β-Phasen der Reihen AgZn und AuZn ist augenblicklich auch nicht möglich, weil hier keine Röntgenuntersuchungen bei höheren Temperaturen vorliegen.

Es gibt aber einen wesentlichen Unterschied im Umwandlungsvorgang einerseits bei den Mischkristallen und andererseits bei dem β-Messing, der im letzten Falle entgegen der Annahme von einem Platzwechsel der Atome spricht. Bei den Mischkristallen ist man gewöhnlicherweise imstande, durch Abschrecken die statistisch ungeordnete Verteilung bis auf Zimmertemperatur zu unterkühlen und es gelingt immer, abgeschreckte

---

[1]) A. Westgren u. G. Phragmén, Phil. Mag. (6) 50. S. 311. 1925.

[2]) Eine Röntgenuntersuchung, die eben erschienen ist, A. Phillips und L. W. Thelin, Journ. of Franklin Inst. 204. S. 359. 1927, bestätigt, daß die Röntgenogramme einer β-Messinglegierung mit 51,1 Gew.-Proz. Cu bei Zimmertemperatur bzw. 520° C keinen Unterschied zeigen.

Legierungen zu bekommen, die sich von den langsam gekühlten unterscheiden, was davon abhängt, daß für die Herstellung bzw. Zerstörung der geordneten Verteilung immer eine gewisse Zeit nötig ist.[1]) Im Gegensatz hierzu schreitet im β-Messing die Umwandlung unabhängig von der Geschwindigkeit des Temperaturgangs fort und es gelingt nicht, durch ein noch so effektives Abschrecken sie zu überspringen.[2])

Ebensowenig wie die röntgenographische, gibt die mikroskopische Untersuchungsmethode beim β-Messing keine Auskunft über die inneren Ursachen zum thermischen Effekte bei den Differentialerhitzungs- und Abkühlungskurven und zu den anomalen Veränderungen der physikalischen Eigenschaften innerhalb des Umwandlungsgebietes. So haben Tammann und Heusler[3]) gefunden, daß die Kristallitengrenzen bis auf Temperaturen oberhalb des Umwandlungsgebiets unverändert bleiben. Die Untersuchung der Kristallitstruktur Carpenters[4]), nachdem das β-Messing unterhalb 470° C in ein zweiphasiges Gemisch von $|\alpha + \gamma|$-Messing zerfallen ist, wurde von Masing[5]) widerlegt, indem er zeigen konnte, daß durch Diffusion schon bei 400° C bzw. 200° C die β-Phase aus einem Gemenge von der α- und γ-Phase entsteht. Entgegen Carpenters Annahme, daß die abgeschiedenen Kristallite sehr klein sind und daher erst nach langem Tempern sichtbar werden, spricht auch die Tatsache, daß ein aus β-Messing isolierter Kristallit gemäß einer Laueaufnahme von Westgren und Phragmén[6]) sich als ein einziger Kristall erwies.

B. Gitterkinetische Deutung der Umwandlung

Im festen Körper sind gewöhnlich nur translatorische Wärmeschwingungen um den Gitterpunkten vorhanden. Rotationen um die Trägheitsachsen der einzelnen Atome sind in

---

[1]) C. H. Johansson u. J. O. Linde, a. a. O. (2) S. 450—51.

[2]) Vgl. G. Tammann u. O. Heusler, a. a. O. S. 351—53.

[3]) a. a. O.

[4]) H. C. H. Carpenter, Journ. Inst. Met. 1. S. 70. 1912.

[5]) G. Masing, Ztschr. f. Metkde. 16. S. 96. 1924. Dasselbe wurde früher von O. F. Hudson ausgeführt, Journ. of Inst. Met. 12. 1914.

[6]) A. Westgren u. G. Phragmén, a. a. O.

Analogie mit den Verhältnissen bei den einatomigen Gasen ausgeschlossen, weil das Trägheitsmoment sehr klein ist und dadurch die Rotationsfrequenz zu groß ausfallen würde. Denkt man sich aber, daß teils die Atome eines Gitters irgendeiner Art von Kräften in einer bestimmten Richtung gehalten werden, teils an den Atomen, wegen der Wärmeschwingungen der Nachbarn, nicht nur Kräfte durch die Schwerpunkte, sondern auch Impulsmomente um Achsen senkrecht der ausgezeichneten Richtung (Äquatorialachsen) wirken, bekommt man bei mäßigem Energieanteil an den dabei erregten Drehbewegungen nicht Rotation, sondern nur Drehschwingungen um die Äquatorialachsen. In diesem Falle gibt es keinen Grund dafür, daß sie nicht einsetzen können. Die Atome verhalten sich dabei als Oszillatoren, deren Eigenfrequenz in gewöhnlicher Weise von ihrem Trägheitsmoment und den richtenden Kräften bestimmt werden kann, und nach den heutigen Vorstellungen über die spez. Wärme der festen Körper wird der Energieanteil, der bei einer bestimmten Temperatur an diese Schwingungen fällt, durch die Eigenfrequenz bestimmt. Wenn man diese Anschauung akzeptiert, gibt es eine Möglichkeit, die Umwandlung des β-Messings durch solche Drehschwingungen um die Äquatorialachsen der nichtsphärischen Zinkatome zu deuten. Sie soll unten untersucht werden.

Das β-Messing hat, wie es oben wahrscheinlich gemacht worden ist, ein Kristallgitter vom CsCl-Typus, d. h. die beiden Komponenten Cu und Zn, die ungefähr im Verhältnis 1 : 1 eingehen, bilden zwei einfach kubische Gitter, die einander zentrieren und demgemäß zusammen ein kubisch körperzentriertes Gitter aufbauen. Im reinen Zustand kristallisiert Cu in dem kubischen Gitter mit dichtester Packung, und Zn in dem hexagonalen Gitter mit dichtester Packung und mit dem Achsenverhältnis 1,89. Die „Wirkungsbereiche“ sind demgemäß für Kupfer als Sphären und für Zink als verlängerte Rotationsellipsoide aufzufassen. Wegen der verhältnismäßig großen Konstanz der „Wirkungsbereiche“ der Atome, sei es, daß sie im reinen Zustand oder in Metallverbindungen kristallisieren[1]), sind die Cu- und Zn-Atome auch in β-Messing als

---

[1]) W. M. Goldschmidt, Naturwiss. 14. S. 477. 1926.

Sphären bzw. Ellipsoide zu betrachten. An den Zn-Atomen dürften dabei Kräfte wirken, die die langen Achsen parallel einer der drei Würfelkanten einrichten, indem diese Anordnung bestmöglicher Packung, d. h. Minimum der potentiellen Energie entspricht. Werden ferner die Cu- und Zn-Atome als vollkommen glatte und elastische Sphären bzw. Rotationsellipsoide angesehen, gehen alle Stoßkräfte senkrecht der „Wirkungsfläche“ und also bei Ellipsoiden, im Gegensatz zu dem Falle bei Sphären, nur ausnahmsweise (wenn der Stoßpunkt mit dem Endpunkt der langen Achse oder mit einem Punkte des Kreises, der bei Rotation von den kürzeren Achsenendpunkten beschrieben wird, zusammenfällt) durch den Schwerpunkt. Die für das Einsetzen von Drehschwingungen notwendigen Bedingungen sind folglich erfüllt. Die Amplitude solch einer Schwingung hängt von der Schwingungsenergie und den richtenden Kräften ab. Für die Energieverteilung unter den einzelnen Oszillatoren gilt in gewöhnlicher Weise irgendein Verteilungsgesetz, so daß bei einer bestimmten Temperatur Atome mit allen möglichen Amplituden, d. h. auch mit Rotation vorhanden sind. Mit steigender Temperatur steigt die mittlere Schwingungsamplitude, und oberhalb der kritischen Temperatur ist das Gitter derart gestört, daß keine Kräfte innerhalb des Gitters vorhanden sind, die das einzelne Atom in eine bestimmte Richtung einstellen können. Energetisch ist dies so aufzufassen, daß vor dem kritischen Punkt die potentielle Energie des Gitters kleiner wird, wenn ein Atom in die ausgezeichnete Richtung gedreht wird, während bei Temperaturen über diesem Punkte eine Einrichtung des einzelnen Atoms keine Energieänderung veranlaßt. Die Richtungsverteilung der Atomachsen des Zinks ist daher bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punkts statistisch ungeordnet. Es besteht dabei eine tiefgehende Analogie zwischen den Umwandlungen in Au–Cu und Pd–Cu bzw. β-Messing. Im vorigen Falle geht die geordnete Atomverteilung in eine statistisch ungeordnete Verteilung stetig über, während beim β-Messing ein Gitter mit den Zn-Atomen längs der Gitterachsen gerichtet, in ein Gitter mit den Richtungen der Atomachsen, statistisch ungeordnet, ebenfalls stetig übergeht.

C. Vergleich mit den experimentellen Tatsachen

Nach den oben entwickelten Vorstellungen sind Drehschwingungen der Atome im Gitter eine Erscheinung, die bei normalen Metallen und Legierungen nicht vorhanden sind. Sie müssen daher in β-Messing zu bestimmten Anomalien Anlaß geben, deren Übereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen die gemachte Annahme gewissermaßen bestätigt. In Wirklichkeit bekommt man die erwartete Übereinstimmung in allen untersuchten Fällen, wie es unten Punkt für Punkt diskutiert wird.

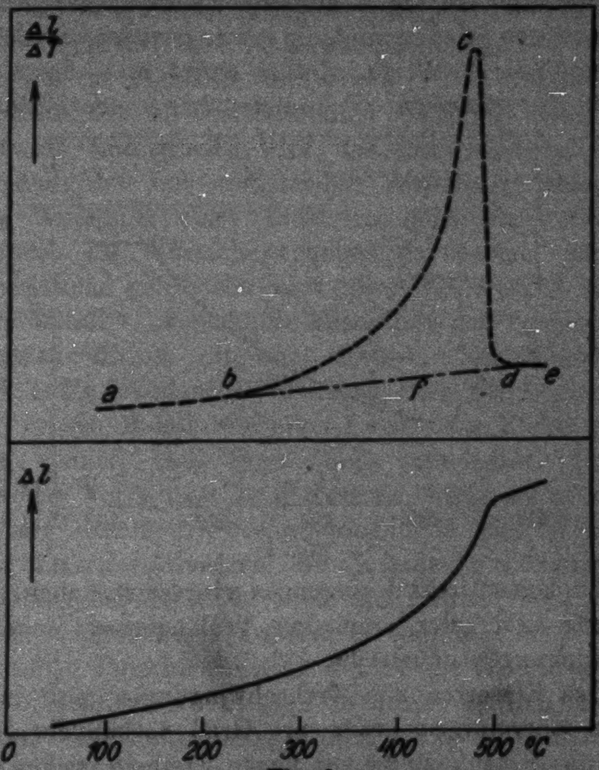


Fig. 3

1. Es dürfte ohne weiteres verständlich sein, daß die Umwandlung des β-Messings, wenn sie von einsetzenden Drehschwingungen bedingt ist, von der Geschwindigkeit des Temperaturgangs unabhängig sein muß, wie die experimentellen Erfahrungen fordern.

2. Das Einsetzen von Drehschwingungen soll eine anomale thermische Ausdehnung veranlassen, denn es ist ohne Hinsicht zu den translatorischen Schwingungen wahrscheinlich, daß die Zinkatome, deren „Wirkungsbereiche“ langgestreckte Rotationsellipsoide sind, dabei einen größeren Raum im Gitter bedürfen. Diese Vermutung wird auch durch die Messungen von Matsuda[1]) bestätigt. In Fig. 3 gibt die untere ausgezogene Kurve seine Messungen wieder, und die obere gestrichelte die daraus berechneten ($dl:dt$)-Werte. Dabei ergibt sich durch Verbindung der Kurvenzweige *ab* und *de* über *f* der normale Verlauf, wenn keine Drehschwingungen eingesetzt haben, während die Fläche *bcdf* der anomalen Verlängerung wegen dieser Drehschwingungen entspricht.

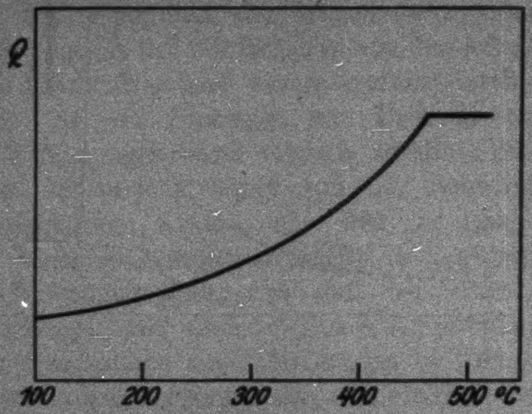


Fig. 4

3. Das Einsetzen von Drehschwingungen muß mit einer anomalen Energievermehrung pro Grad verbunden sein, teils weil sie das Hinzukommen von neuen Freiheitsgraden bedeutet, teils weil die potentielle Gitterenergie gleichzeitig mit der anomalen thermischen Ausdehnung erhöht wird. Der erste Teil bleibt auch oberhalb der kritischen Temperatur zurück und ist als ein Beitrag zur spez. Wärme anzusehen, während der letzte Teil als Umwandlungswärme zu betrachten ist. Die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit der Wärmeabsorption, die nach Tammann und Heusler[2]) in Fig. 4 wiedergegeben ist, zeigt den erwartenden Verlauf (vgl. S. 994).

---

1) T. Matsuda, a. a. O.

2) G. Tammann u. O. Heusler, a. a. O.

4. Die Annahme, daß das Einsetzen von Drehschwingungen der nichtsphärischen Atome die experimentell festgestellte Erhöhung des elektrischen Widerstandes bewirkt, paßt gut mit der analogen Einwirkung von der Störung der geordneten Verteilung in einem Mischkristalle. Bei Au–Cu, Pd–Cu und Pt–Cu ist von J. O. Linde und dem Verfasser[1]) gezeigt worden, daß die Leitfähigkeitsänderungen sich gut verstehen lassen, wenn die Höjendalschen[2]) Anschauungen über die elektrische Leitfähigkeit in Metallen, und Borelius'[3]) Darstellung von den Verhältnissen in Mischkristallen zugrunde gelegt werden. Nach dieser Anschauung wird das Leitvermögen in einem Mischkristallgitter mit statistischer Verteilung deshalb klein, weil die Bewegung eines Elektrons längs einer Gitterreihe außer durch die Wärmebewegungen der Atome, auch durch die Fremdatome gebrochen wird. Der Widerstand steigt, wie in reinen Metallen, angenähert linear mit der Temperatur, der Temperaturkoeffizient ist aber kleiner. Bei Mischkristallen mit vollständig geordneter Verteilung kann die Legierung sich wie ein reines Metall verhalten, wenn die Elektronen fortschreiten können, ohne Fremdatome anzutreffen. Betrachten wir jetzt das Verhältnis, in β-Messung bekommt man in analoger Weise durch die Drehschwingungen eine Widerstandserhöhung unter der Annahme, daß die Atome nur dann gegenüber den vorübergehenden Elektronen gleichwertig sind, wenn sie im Gitter parallel der Würfelkanten gerichtet sind. Oberhalb des kritischen Punktes besitzen die Atome Drehbewegung um die zwei Äquatorialachsen und in einem bestimmten Augenblick sind alle möglichen Atomrichtungen vorhanden mit statistischer Richtungsverteilung unter den einzelnen Atomen. Den passierenden Elektronen gegenüber sind die verschiedenen Zn-Atome daher einander ungleichwertig, und das Gitter verhält sich hinsichtlich des elektrischen Leitvermögens als ein Mischkristall mit statistischer Verteilung, eben wie die experimentellen Ergebnisse fordern.

5. Bei β-Messing sind von Overbeck[4]) anomale magnetische

---

[1]) C. H. Johansson u. J. O. Linde, a. a. O. (1) S. 458, (2) S. 455.

[2]) K. Höjendahl, Phil. Mag. 48. S. 349. 1924.

[3]) G. Borelius, Ann. d. Ph. 77. S. 109. 1925.

[4]) K. Overbeck, Ann. d. Phys. 46. S. 677. 1915.

Eigenschaften, der sogen. Metamagnetismus wahrgenommen. Um diese Erscheinung zu erklären, nimmt Overbeck kleine Beimengungen von Eisen an, was aber, wegen seiner sorgfältigen Anstalten, um eben Eisenverunreinigungen zu vermeiden, zweifelhaft erscheint. Die Resultate der Overbeckschen Ergebnisse für β-Messing sind in ihren Hauptzügen durch Fig. 5 wiedergegeben. Kurve 1 zeigt eine geglühte Legierung. Sie ist zuerst paramagnetisch und wird mit stärkeren Feldern diamagnetisch. Wird die Legierung im starken äußeren Felde gehalten, verschwinden die diamagnetischen Eigenschaften allmählich und nach längerer Zeit ist die Legierung bei allen Feldstärken, gemäß Kurve 2, paramagnetisch. Nach erneutem Glühen kehren die ursprünglichen Eigenschaften zurück. Eine Legierung, die mehrmals von Glühtemperatur abgeschreckt wird, folgt der Kurve 3, d. h. sie ist diamagnetisch. Sämtliche Kurven beziehen sich auf Zimmertemperatur, wo die mittlere Drehschwingungsamplitude noch unmeßbar klein sein dürfte. Unter Annahme, daß die Zinkatome ein konstantes magnetisches Moment besitzen und bei dieser Temperatur freilich parallel den Würfelkanten gerichtet

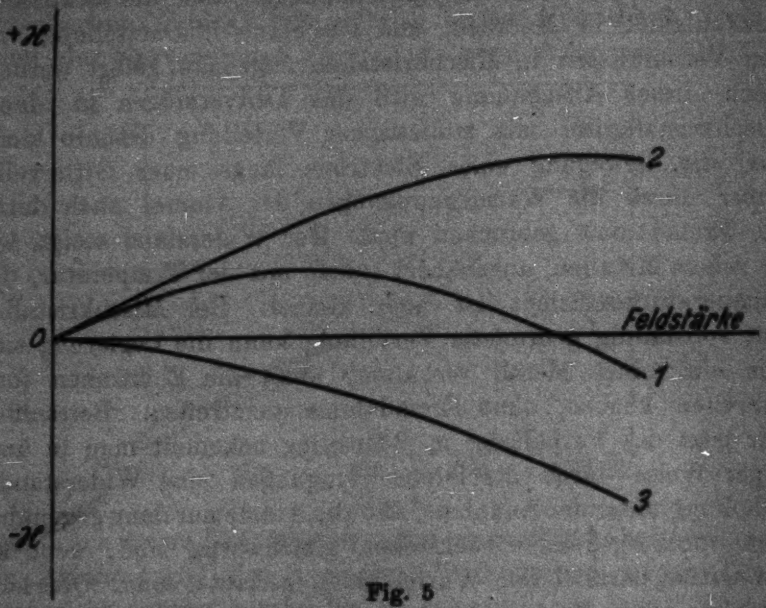


Fig. 5

sind, aber doch nach den sechs Achsenrichtungen verschieden orientiert sein können, lassen sich die von Overbeck gefundenen Erscheinungen gut erklären als für β-Messing charakteristisch. So entspricht der Diamagnetismus bei allen Feldstärken einem Gitter, in dem die Zinkatome nach den sechs Achsenrichtungen des Gitters statistisch verteilt sind. Im starken Felde werden allmählich eine Anzahl Atome längs des Feldes gerichtet und bleiben in dieser Richtung. Die Legierung wird dadurch dauernd paramagnetisch. Der Zwischenzustand gemäß Kurve 1 entsteht bei langsamer Abkühlung, wenn es Zeit gibt, durch die kleine gegenseitige Wirkung der Zinkatome eine gewisse Orientierung auszubilden. Eine Folgerung der gemachten Deutung des Metamagnetismus ist die, daß die Gittersymmetrie nur im ersten Falle kubisch sein kann, indem sie durch die Einrichtung der Zinkatome pseudokubisch oder sogar tetragonal wird, mit der dritten Achse etwas verlängert.

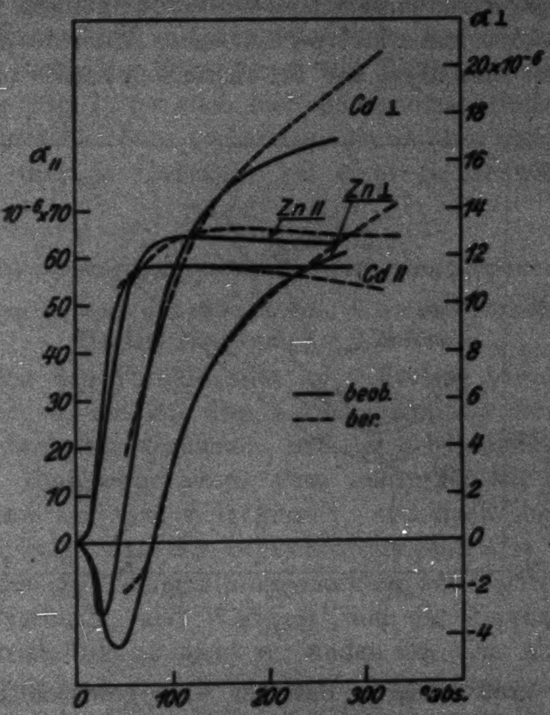


Fig. 6

6. Es ist in diesem Zusammenhang angemessen, auch die Verhältnisse in reinem Zink und Cadmium zu studieren, denn wenn im β-Messing die Zn-Atome um die Äquatorialachsen schwingen, soll dasselbe für die Atome der reinen Zink- und Cadmiumgitter gelten. Eine Betrachtung der hexagonalen Gitter mit dichtester Packung macht wahrscheinlich, daß hier die Störung des Gitters, d. h. die Erhöhung der potentiellen Gitterenergie wegen einsetzender Drehschwingungen, viel größer wird als bei dem kubisch körperzentrierten Gitter des β-Messings. Es bedeutet dies aber, daß die richtenden Kräfte im Zn- und Cd-Gitter groß sind, so daß bei einer gewissen Temperatur die mittlere Drehschwingungsamplitude verhältnismäßig klein ausfällt. In Übereinstimmung damit muß man sich denken, daß die Schmelzpunkte des Zinks und Cadmiums weit unterhalb einer Temperatur, wo die Richtungsverteilung statistisch ungeordnet sein sollte, liegen, welcher Zustand das Achsenverhältnis 1,63 fordern würde, entsprechend sphärischer Symmetrie der Atome. Es sind jedoch wahrnehmbare Anomalien vorhanden, die die Annahme von Drehschwingungen stützen. So müssen sie mit steigender mittlerer Amplitude eine rel. Verkleinerung im Achsenverhältnis der hexagonalen Zn- und Cd-Gitter hervorrufen und erklären die von Grüneisen und

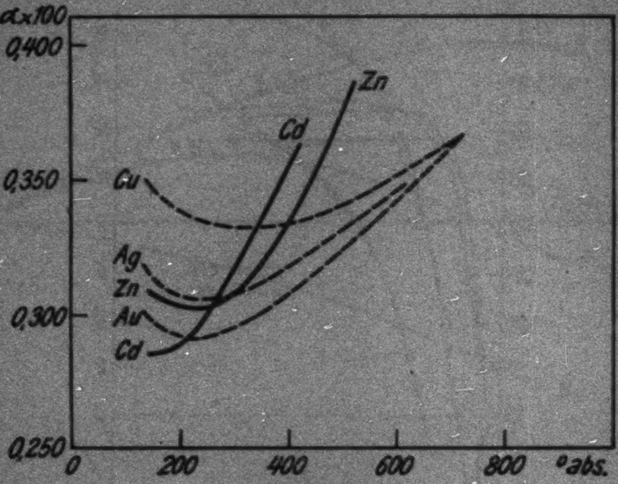


Fig. 7

Goens[1]) in Zn- und Cd-Einkristallen experimentell gefundenen Abweichungen von den berechneten Werten. Die Ergebnisse von Grüneisen und Goens sind in Fig. 6 wiedergegeben und zeigen, daß bei Zn oberhalb etwa 225° abs. und bei Cd oberhalb 150° abs. die Ausdehnung senkrecht der hexagonalen Achse größer und parallel dieser Achse kleiner als berechnet wird. Die Unübereinstimmung bei Zn ‖ kann nicht wundern, denn die von Grüneisen und Goens in diesem Falle berechnete Kurve fällt mit der gefundenen überhaupt nicht zusammen. Betrachtet man ferner die Temperaturwiderstandsdiagramme (Fig. 7), ist auch hier eine anomale Steigerung des Temperaturkoeffizienten vorhanden, die in Zink eben bei etwa 225° abs. und in Cadmium bei einer tieferen Temperatur einsetzt.

Der Abmagnetisierungsverlauf der ferromagnetischen Metalle

A. Analogien zwischen diesen Umwandlungen und die Umwandlung im β-Messing

Analog den Verhältnissen im β-Messing verlaufen diese Umwandlungen, die mit dem Verschwinden der ferromagnetischen Eigenschaften verbunden sind, ohne irgendeine Veränderung, die röntgenographisch oder mikroskopisch festgestellt werden kann. So hat Westgren[2]), und nach ihm mehrere Forscher gezeigt, daß das kubisch körperzentrierte Gitter des α-Eisens bis auf Temperaturen oberhalb des Curiepunkts unverändert verbleibt, und Wever[3]), daß die Umwandlung mit einer Umkristallisation nicht verbunden ist. Die Analogie mit β-Messing gilt auch für das Verhältnis beim Abschrecken, indem es nicht möglich ist, die Umwandlung durch große Geschwindigkeit des Temperaturgangs zu überpringen. Es ist daher naheliegend zu untersuchen, inwiefern Drehschwingungen auch hier aufkommen können und ob ihre Wirkungen mit den experimentellen Ergebnissen im Einklang sind. Dabei ist zu bemerken, daß Ewing[4]), um das Verschwinden der ferromagnetischen Eigenschaften mit steigender Temperatur zu erklären, schon längst in seiner bekannten ersten Arbeit über den Ferromagnetismus dieselbe Annahme gemacht hat. Er hat aber die Sache nicht näher diskutiert und später ist sowohl **Ewing** selbst als andere Forscher, wegen verschiedener Gründe, dazu gekommen, daß diese Anschauung nicht haltbar sein könne. In Wirklichkeit aber scheint ein Vergleich mit den experimentellen Erfahrungen sehr günstig für die Annahme von Drehschwingungen auszufallen, und es dürfte ohne Ausnahme gezeigt werden können, daß die gemachten Einwände auf unrichtigen Ausgangspunkten beruhen oder durch fehlerhafte Folgerungen hervorgegangen sind.

---

[1] E. Grüneisen u. E. Goens, Ztschr. f. Phys. 29. S. 141. 1924.

[2] A. Westgren, Journ. Iron and Steel Inst. 103. S. 303. 1921.

[3] F. Wever, Ztschr. f. anorg. Chem. 154. S. 294. 1926.

[4] A. Ewing, Phil. Mag. 30. S. 205. 1890. (Unten als a. a. O. (1) bezeichnet.)

B. Über die Entstehung von Drehschwingungen in den Metallen Fe, Ni und Co

Die ferromagnetischen Einstoffsysteme kristallisieren alle regulär, wenigstens in einer Modifikation. γ-Eisen, Nickel und die eine Modifikation des Kobalts haben kubisches Gitter, entsprechend dichtester Kugelpackung, was notwendig zu sphärischen „Wirkungsbereichen“ im Gitter führt, in dem die zwölf Nachbarn eines Atoms vollständig symmetrisch und in gleicher Entfernung liegen. Das Achsenverhältnis 1,63 der hexagonalen Modifikation des Kobalts fordert ebenso sphärische „Wirkungsbereiche“ und dasselbe gilt ohne Zweifel auch von α-Eisen, obschon man es wegen der zentrierenden Eigenschaften des kubisch körperzentrierten Gitters nicht direkt folgern kann. Diese sphärische Symmetrie im Gitter, die die ferromagnetischen Atome bei allen Temperaturen besitzen, ist aber unter der Annahme, daß die Atome ein magnetisches Moment und also eine polare magnetische Achse besitzen, nur von elektrostatischer Natur. Wegen der regelmäßigen Anordnung der Atome in einem Kristallgitter wirken dabei solche magnetischen Atome einrichtend aufeinander ein, so daß bei tiefen Temperaturen Kräfte vorhanden sind, die einer Drehung des einzelnen Atoms entgegenwirken.[1] Mit steigender Temperatur werden die translatorischen Schwingungen um den Gitterpunkten immer größer. Die Nachbarn eines Atoms sind dabei verhältnismäßig demselben in jedem Augenblick sehr unsymmetrisch angeordnet und bewirken Drehmomente um Trägheitsachsen senkrecht der magnetischen Achse. Diese Drehmomente variieren beständig in Größe und Richtung. Es sind also auch hier für das Einsetzen von Drehschwingungen die notwendigen Bedingungen vorhanden, und es dürften die ferromagnetischen Atome ebenso wie die Zinkatome um die Äquatorialachsen schwingen. Doch besteht ein bestimmter Unterschied zwischen den tätigen Gitterkräften, indem sie beim β-Messing von elektrostatischer, während sie bei den ferromagnetischen Stoffen von elektromagnetischer Natur sind. In diesem Falle ist die Eigenfrequenz der Drehschwingungen eines Atoms in gewöhnlicher Weise vom Trägheitsmoment, magnetischem Moment und der von der Umgebung erregten Feldstärke bestimmt. Von diesen Größen sind die zwei ersten als konstant anzusehen. Dagegen muß die Feldstärke und damit die Eigenfrequenz mit der Temperatur abnehmen, denn die mittleren Amplituden der einsetzenden Drehschwingungen werden mit der Temperatur immer größer.

---

[1] Vgl. A. **Ewing**, a. a. O. (1).

C. Vergleich mit den experimentellen Tatsachen

In Übereinstimmung mit dem Verfahren beim β-Messing wollen wir auch hier Punkt für Punkt untersuchen, inwiefern die Eigenschaftsänderungen und thermischen Effekte während der Abmagnetisierung mit der Annahme von Drehschwingungen vereinbar sind und dadurch verständlich gemacht werden können.

1. Für die Unabhängigkeit der Umwandlung von der Geschwindigkeit des Temperaturgangs gilt das oben beim β-Messing in Punkt 1 Gesagte.

2. Betreffend die thermische Ausdehnung ist, wegen der sphärischen Symmetrie des elektrostatischen Potentials dieser Atome, keine mit der Erscheinung im β-Messing analoge Anomalie zu erwarten. Die Messungen von **Benedicks**[1]) zeigen in Übereinstimmung damit, daß die Abmagnetisierung in dem Ausdehnungskoeffizient-Temperaturdiagramm kaum bemerkbar ist. Der vorliegende kleine Effekt erklärt sich durch die mit der Umwandlung folgende Verkleinerung des magnetischen Teils der Anziehungskräfte zwischen den Atomen.

---

[1]) C. **Benedicks**, Journ. Iron and Steel Inst. 1914. Nr. 1.

3. Analog den Verhältnissen beim β-Messing muß das Einsetzen von Drehschwingungen mit einer anomalen Vermehrung der Gitterenergie verbunden sein. Für Eisen liegen mehrere Untersuchungen der „wahren spez. Wärme" vor, die von Klinkhardt[1]) zusammengestellt worden sind. Das Resultat Klinkhardts eigener Messungen wird in Fig. 8 durch die ganzgezogene Linie *a b c* wiedergegeben. Die Steigerung längs der strichpunktierten Linie *a d c* ist zum Teil einem normalen Zuwachs in *Cv* gemäß der Theorie von Born und Brody[2]) zuzuschreiben, entspricht aber zum Teil dem anomalen Hinzukommen von Freiheitsgraden, denn obschon der erste Teil von dem Material abhängt, ist die Steigerung unzweifelhaft größer als normal. Die Fläche *a b c d* entspricht der Vermehrung der potentiellen Gitterenergie während der Umwandlung und ist mit der von Weiss[3]) berechneten magnetischen Arbeit, wegen der Entrichtung der Elementarmagnete, äquivalent.

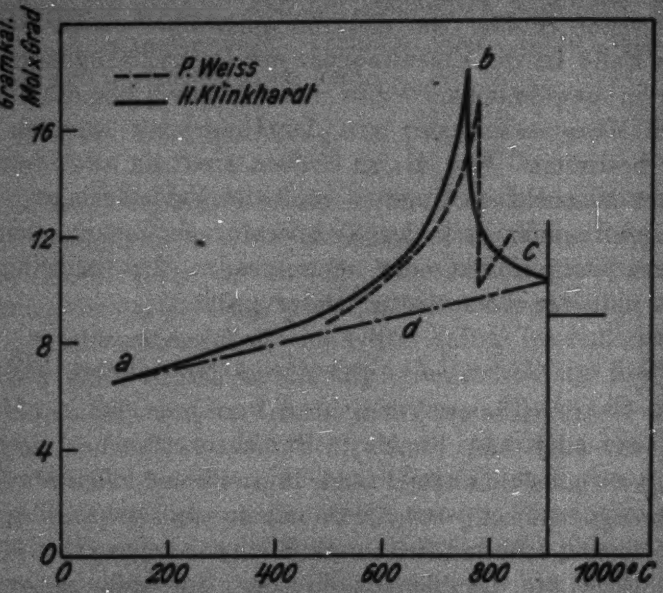


Fig. 8

---

1) H. Klinkhardt, Ann. d. Phys. 84. S. 167. 1927.

2) Born und Brody, Ztschr. f. Phys. 6. S. 132. 1921.

3) P. Weiss und Foëx, a. a. O. S. 146.

4. Die anomale Steigerung des elektrischen Widerstandes (vgl. Fig. 1 und die Besprechung auf Seite 987) erklärt sich dadurch, daß die Atome gegenüber dem passierenden Elektron nur dann gleichwertig sind, wenn sie im Gitter gleichgerichtet sind, wie es oben beim β-Messing unter Punkt 4 näher besprochen worden ist. Dabei spricht die Tatsache, daß der Widerstand oberhalb der kritischen Temperatur seinen hohen Wert behält, entgegen einer Annahme von zwei verschiedenen Atommodifikationen mit kontinuierlichem Übergang von einem Zustand mit nur der ersten bis auf einen Zustand mit nur der zweiten Modifikation. In solchem Falle wäre das Gitter oberhalb des Umwandlungsgebietes wieder von einer Atomenart aufgebaut und der Widerstand würde entsprechend kleinere Werte bekommen.

5. Betrachtet man die Sättigungsintensität der ferromagnetischen Einstoffsysteme, so nimmt dieselbe vom absoluten Nullpunkt anfangs sehr langsam mit der Temperatur ab. Bei höheren Temperaturen nimmt sie mit der Temperatur immer schneller ab, um beim kritischen Punkt sehr steil bis zum Nullwert abzufallen.[1]) Qualitativ stimmt dies gut mit der Vorstellung, daß die Umwandlung durch eine kontinuierliche Vergrößerung der mittleren Drehschwingungsamplitude, bis an den Punkt, wo die Richtungsverteilung statistisch ungeordnet wird, bedingt ist, denn bei Summation der magnetischen Wirkung der Elementarmagnete in der Feldrichtung sollen die magnetischen Momente derselben mit $\cos\varphi$ multipliziert werden, wobei φ den Ausschlagswinkel in einem bestimmten Augenblick bedeutet. Gesichtspunkte für eine quantitative Berechnung sind unten in Zusammenhang mit einer Kritik über den Einwand gegen diese Vorstellung, der von Frivold gemacht worden ist, wiederzufinden.

6. Der eigenartige Verlauf der Kurve über die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierungsintensität in schwachen Feldern wird durch diese gitterkinetische Anschauung gut verständlich, wie Honda und Okûbo[2]) gezeigt haben. Bei steigender Temperatur verursachen die Wärmeschwingungen zwei

---

1) P. Weiss und G. Foëx, a. a. O. S. 110—118.

2) K. Honda und J. Okûbo, Phys. Rev. 10. S. 705. 1917.

entgegengesetzte Wirkungen, nämlich: a) eine Verkleinerung wegen der Drehschwingungen gemäß der Diskussion in vorhergehendem Punkte, b) eine Vergrößerung, weil die Wärmeschwingungen irreversible Umschwingungen, die die Elementarmagnete einrichten, ermöglichen. Die von **Honda** und **Okûbo** berechnete Kurve stimmt mit der von **Wills**[1]) und **Hopkinson**[2]) experimentell gefundenen Kurve (Fig. 9) gut überein.

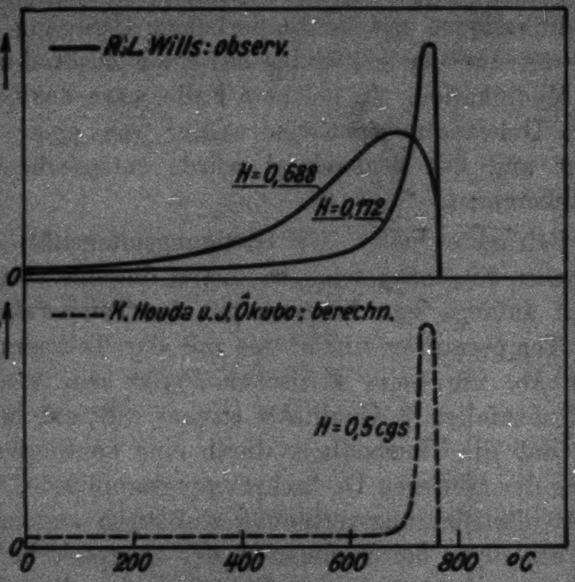


Fig. 9

Diskussion über die Einwände gegen die Drehschwingungshypothese

Ewing[3]) hat vor einigen Jahren behauptet, daß seine ersten Modelle, gemäß welchen jedes Atom mit einem einfachen Weberelement verbunden ist, d. h. in magnetischer Hinsicht als ein kleiner drehbarer Permanentmagnet betrachtet werden kann, mit den Erfahrungstatsachen nicht in Einklang zu bringen wären. Sein Bedenken rührt von der an gewöhnlichen vielkristallinen Eisenproben gewonnenen Erfahrung her, daß der

---

1) **R. L. Wills**, Phil. Mag. 50. S. 1. 1900.

2) **J. Hopkinson**, Proc. Roy. Soc. 45. S. 318. 1899; Trans. Roy. Soc. A. S. 443. 1889.

3) **A. Ewing**, Phil. Mag. 43. S. 493. 1922.

quasielastische Zustand nur bis zu etwa einem Prozent der Sättigungsintensität dauert und also die Hysteresis schon bei dieser kleinen Intensität einsetzt, was nach ihm dazu führt, daß der Winkel zwischen zwei stabilen Richtungen des Elementarmagnets sehr klein sein muß. Wegen dieser Schwierigkeit entwickelt **Ewing** seine neue Theorie, die dadurch charakterisiert werden kann, daß die Elementarmagnete einen ziemlich komplizierten Bau haben. Es scheint aber, als ob **Ewing** bei dieser Überlegung übersehen hat, daß man in den Einzelkristallen bis auf ziemlich großen Feldern einen reversiblen Verlauf zu erwarten hat. Schon die Messungen an ferromagnetischen Einkristallen, wie Magnetit und Pyrrhotit, machten die Annahme wahrscheinlich und ist eben durch die Untersuchungen an Eiseneinkristallen von **Dussler** und **Gerlach**[1]) bestätigt worden. Ein irreversibler Vorgang, der schon bei kleinen Feldern auftritt, ist also nur bei Systemen von vielen Einzelkristallen, deren Achsenrichtungen ungeordnet sind, vorhanden.

Diese Tatsachen stimmen in Wirklichkeit sehr gut mit der einfachen Annahme überein, daß jedes Atom als ein drehbarer Permanentmagnet betrachtet werden soll, und kann übrigens durch einen Versuch, analog den klassischen Modellversuchen **Ewings**, ziemlich leicht demonstriert werden. Betrachtet man ein Einzelkristall, dessen sämtliche Elementarmagneten einander parallel sind, gibt es wegen der gegenseitigen Wirkung derselben nur eine beschränkte Anzahl von Richtungen, die einem mehr oder weniger stabilen Gleichgewicht entsprechen.[2]) Bei dem kubisch körperzentrierten Eisengitter dürften dabei die acht Richtungen parallel den trigonalen Achsen stabiles Gleichgewicht geben können, während parallel den diagonalen und tetragonalen Achsen das Gleichgewicht ziemlich labil sein dürfte.

Ein solcher Kristallit kann daher nicht durch eine frei bewegliche Nadel ersetzt gedacht werden, sondern es müssen Kräfte vorhanden sein, welche den Nadeln, wenn keine äußeren magnetischen Kräfte vorkommen, bestimmte stabile Richtungen geben. Als einfaches Modell kann eine Anordnung gemäß

---

[1]) E. **Dussler** und W. **Gerlach**, Ztschr. f. Phys. **44**. S. 279. 1927.

[2]) Vgl. A. **Ewing**, a. a. O. (1).

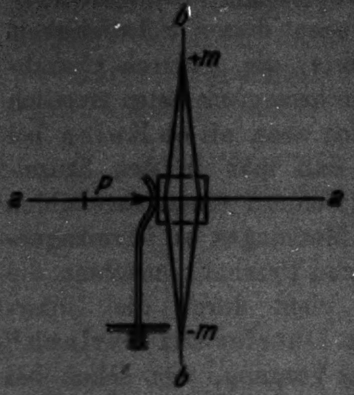


Fig. 10

Fig. 10 betrachtet werden. Durch die Federkraft P bekommt die um eine vertikale Achse bewegliche Magnetnadel vier stabile Gleichgewichtsrichtungen (die Richtungen a—a und b—b in Fig. 10), die einander senkrecht sind. Läßt man zwei derartige Nadeln aufeinander einwirken, drehen sie sich aus ihren ursprünglichen Gleichgewichtsrichtungen, wie es in Fig. 11a dargestellt ist. Die Linien a—a und b—b geben bzw. Gleichgewichtslagen der Nadeln an, wenn sie je für sich angebracht sind. Wegen der gegenseitigen Wirkung ist die Nadel I aus der Lage b_1—b_1 (ein Winkel 45°—δ°) gedreht worden. Schon ein kleines äußeres Feld in der Richtung a_1—a_1 kann jetzt die Nadeln in eine Gleichgewichtslage gemäß Fig. 11b überführen und also bedeutende irreversible Drehungen bei den Nadeln hervorrufen. Eine Bedingung ist freilich, daß δ ursprünglich klein ist, was aber nur durch eine geeignete Änderung der gegenseitigen Lage der Nadeln erreicht werden kann.

Honda und Okûbo[1]), die in einer bemerkenswerten Arbeit die ersten Ewingschen Modelle mathematisch behandelt haben, finden dieselbe Schwierigkeit wie später Ewing gefunden hat. In ihrer Behandlung eines Systems von vielen Einzelkristallen machen aber die Verfasser die Annahme, daß die Wirkung der Umgebung an einem bestimmten Kristallit als ein homogenes Feld betrachtet werden kann. Dies stimmt aber mit den wirklichen Verhältnissen nicht überein. Die Kristallite sind ja gewöhnlich in allen möglichen Richtungen orientiert und in einem bestimmten Kristallit, der von ziemlich vielen Nachbarn umgeben ist, überlagern sich demgemäß viele Felder mit verschiedenen Richtungen. In einem Gebiet an der Grenze eines Nachbarn überwiegt die Wirkung desjenigen, und die Atome sind innerhalb eines angrenzenden Gebiets aus ihrer gittergeometrischen Gleichgewichtslage gedreht, analog

---

1) K. Honda und J. Okûbo, a. a. O.

wie die Magnetnadel I in Fig. 11 der Nachbarnadel II entgegengedreht ist. Das Innere eines Kristallits wird daher in vielen Gebieten aufgespaltet und innerhalb jedes sind die Atomachsen freilich einander parallel, aber zwangmäßig in einer Richtung gehalten, die mit keiner von den aus gittergeometrischen Gründen stabilen Richtungen zusammenfällt. Ohne viel mehr über diese Erscheinungen, die sich bei konstanter Temperatur abspielen und daher nicht direkt hierher gehören, zu sprechen, ist zu sagen, daß die älteren Ewingschen Vorstellungen mit der oben gemachten Ergänzung nicht nur eine ziemlich genaue und vollständige Beschreibung der Hysteresiserscheinungen ermöglichen, sondern auch solche Phänomene wie die reversible Suszeptibilität und den Barkhauseneffekt1) direkt verständlich machen.

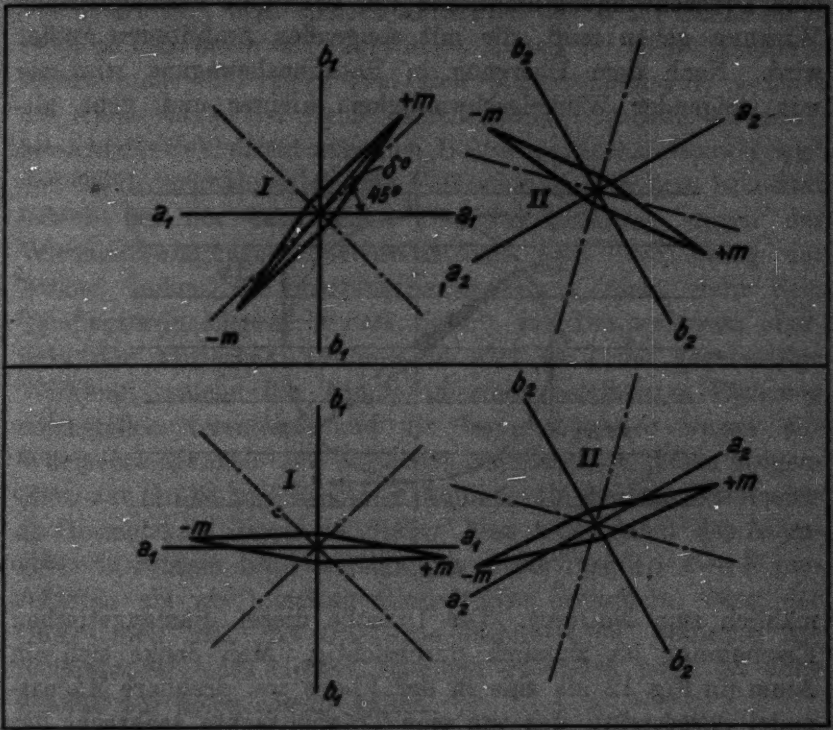


Fig. 11a u. b

---

1) Vgl. B. van der Pol jr., Proceed. Akad. Amsterdam 23. S. 980. 1922; H. Barkhausen, Ztschr. f. techn. Phys. 5. S. 518. 1924.

In der oben zitierten Arbeit von Honda und Okûbo sind die Verfasser bei ihrer Untersuchung über die Einwirkung der thermischen Bewegungen der Atome dazu gekommen, daß die Dreh- und Rotationsbewegungen nicht allein genügen, um das Verschwinden der ferromagnetischen Eigenschaften beim Curiepunkt zu erklären, denn oberhalb dieses Punktes sollten dann die Metalle diamagnetisch werden. Sie zeigen also, daß schon eine Drehschwingungsamplitude von 131° eine diamagnetische Wirkung geben muß, die mit steigenden Amplituden größer wird. Nach dem Übergang in Rotationsbewegung wird sie mit steigender Winkelgeschwindigkeit kleiner und geht allmählich zum Nullwert. Die Ursache dieser diamagnetischen Erscheinung ist ziemlich durchsichtig. Man denke sich ein Atom (in Fig. 12 als eine in der Ebene frei drehbare Magnetnadel dargestellt), das um eine Trägheitsachse senkrecht der magnetischen Achse in einer Ebene parallel des magnetischen Feldes rotiert. Wenn das Feld Null ist, dann ist die Winkelgeschwindigkeit konstant. Ein äußeres homogenes Feld bewirkt aber eine periodische Variation in dieser Geschwindigkeit, denn durch die einrichtende Kraft des Feldes wächst die Winkelgeschwindigkeit, wenn der Nordpol $(+m)$ sich von b über c bis d bewegt, um wieder abzunehmen, wenn er von d über a bis b zurückkehrt, erreicht demgemäß die Winkelgeschwindigkeit des Atoms ihren Minimumwert, wenn das Atom dem Felde entgegen, ihren Maximalwert aber, wenn es längs

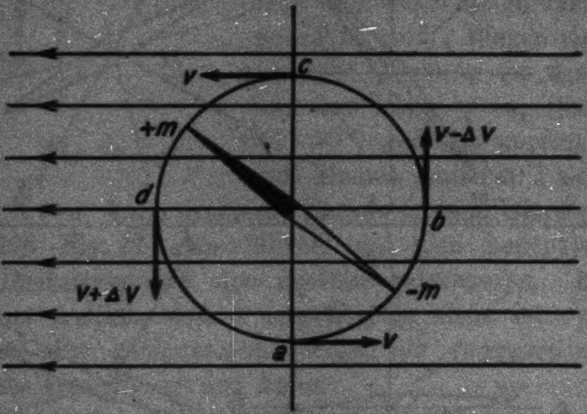


Fig. 12

des Feldes gerichtet ist, so daß das Atom sich durchschnittlich längere Zeit dem Felde entgegen, also in der Feldrichtung befindet und folglich zu einer diamagnetischen Wirkung Anlaß gibt. Entgegen dieser Darstellung ist zu bemerken, daß die Larmorpräzessionsbewegung nicht berücksichtigt worden ist. Die Behandlung dieses Problems geschieht aber besser in anderer Weise.

Betrachtet man speziell ein Atom, das in der Ebene senkrecht zu dem äußeren Felde rotiert, kommt der oben diskutierte Effekt nicht in Frage, wohl aber ein Drehmoment, welches die Atome längs des Feldes einzurichten versuchen. Freilich bewirkt das Feld direkt nur eine „Larmorpräzessionsbewegung" der Elektronenbahnen um die Feldrichtung, aber man bekommt jedoch bei der beständigen Richtungsänderung wegen der Wärmeschwingungen durchschnittlich eine Einrichtung der Atome, indem die statistische Verteilung nicht mehr dem Temperaturgleichgewicht entspricht.[1]) Bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur gibt es keine gegenseitige Wirkung, welche die Atome in einer bestimmten Richtung einzustellen versuchen, und die Impulsmomente wegen der Wärmebewegungen der Nachbarn varriieren in jedem Augenblick zur Größe und Richtung, ähnlich wie die Impulsmomente an Gasmolekeln durch die Stöße. Man kann daher das Atomgitter in diesem Falle hinsichtlich seiner magnetischen Eigenschaften als ein paramagnetisches Gas behandeln, denn der Unterschied, daß die Gasatome herumfliegen, während die Atomzentren eines Gitters räumlich gebunden sind, ist ohne Einfluß auf diese Eigenschaften.

Die Frage, ob eine Richtungsveränderung der Atome im Gitter röntgenographisch nachweisbar ist, ist von A. H. Compton und O. Rognley[2]) aufgenommen. Sie haben die Intensitätsverteilung der Linien an Röntgendiagrammen, die beiderseits des kritischen Punktes aufgenommen worden sind, untersucht und dieselbe unverändert gefunden. Wegen ihres negativen Resultates folgern sie, daß die Atome für die ferromagnetischen Eigenschaften nicht konstitutiv sein können. Ohne Zweifel

---

1) E. C. Stoner, Magnetism and Atomic Structur, London 1926.

2) A. H. Compton und O. Rognley, Phys. Rev. (2) 16. S. 464. 1920.

wären sie berechtigt, aus ihrer Untersuchung die Schlüsse zu ziehen, daß die Umwandlung mit einer Veränderung der Atomrichtungen nicht verbunden sein kann, wenn bloß ihre Annahme über den Bau eines Atoms richtig wäre. Sie denken sich ein fast zweidimensionales Atom, indem sämtliche Elektronenbahnen in einer Ebene liegen, ein Modell, das mit den heutigen Ansichten über den Bau des Atoms gar nicht vereinbar ist. Eine Berechnung des atomaren magnetischen Momentes aus der Sättigungsintensität und des magnetischen Momentes eines Elektrons, letzteres in einer quantisierten Bahn nach Bohr, macht wahrscheinlich, daß nur eine kleinere Anzahl der 26 Elektronen des Eisens zu den magnetischen Eisenschaften des Atoms beitragen. Ähnliches gilt für Ni und Co. Außerdem ist die Anordnung, wie oben diskutiert worden ist, derart, daß das Atom, d. h. sein elektrostatisches Kraftfeld im Gitter sphärische Symmetrie besitzt. Über den Vorgang, wenn die Atome durch einen einfallenden Röntgenstrahl erregt werden und gemäß der Theorie v. Laues als Lichtquellen angesehen werden können, ist wenig bekannt. Noch weniger kennt man, in welchem Grade das Streuvermögen von der Orientierung der Atomachsen abhängig ist. Die Versuche von Compton und Rognley machen eher wahrscheinlich, daß dieser Effekt bei den ferromagnetischen Atomen ziemlich klein sein muß.

Schließlich soll eine Schwierigkeit erörtert werden, die gemäß Stoner[1]) bei allen Theorien dieser Art besteht. Betrachtet man die Atome als konstante drehbare Permanentmagnete, deren Momente aus den Sättigungswerten und deren Atomabstände aus den Gitterkonstanten gegeben sind, dann werden unter Annahme gleicher Energieverteilung die Kräfte wegen der gegenseitigen magnetischen Wirkung der Atome viel zu klein, um bei mäßigen Temperaturen eine merkliche Abweichung von einem paramagnetischen Zustand gemäß der Theorie von Langevin zu geben. So ist von Frivold[2]), der eine Berechnung teils eindimensional, teils dreidimensional durchgeführt hat, gezeigt worden, daß die ferromagnetischen Eigenschaften unter den gemachten Voraussetzungen schon bei

---

1) E. C. Stoner, a. a. O. S. 85.

2) O. E. Frivold, Ann. d. Phys. 65. S. 1. 1921.

sehr tiefen Temperaturen verschwinden. Dieses Resultat ist aber nicht einwandfrei, denn Frivold hat die entrichtende Wirkung wegen der Wärmebewegungen so in die Rechnung eingeführt, wie es früher von Langevin bei der Herleitung der Richtungsverteilung in einem paramagnetischen Gase getan worden ist. Er hat somit mit einer Drehschwingungsenergie pro Freiheitsgrad, die gleich dem Produkt der halben Boltzmannschen Konstante und der Temperatur ist, gerechnet. Der Fehler in diesem Verfahren liegt darin, daß in den festen Körpern die Energie erst bei hohen Temperaturen diesen Wert erreicht. Ferner hat Frivold, was noch mehr bedeutsam ist, die Larmorpräzession nicht berücksichtigt. Wegen derselben wird die Berechung der mittleren Schwingungsamplitude ziemlich kompliziert. Eine qualitative Auswertung ist jedoch leicht möglich, denn das Problem der Mechanik, die Bewegung eines Körpers im Schwerfelde um einen Fixpunkt, der mit dem Schwerpunkt nicht zusammenfällt (der Lagrangesche Fall) zu berechnen, ergibt eine Analogie. So schwingt ein rotationsellipsoidischer Körper, dessen Schwingungszentrum oberhalb des Schwerpunktes auf der Rotationsachse liegt und dessen Winkelgeschwindigkeit um diese Achse Null ist, als ein physisches Pendel. Wird die Winkelgeschwindigkeit von Null verschieden, bekommt man aber eine Präzessionsbewegung und dabei werden für eine bestimmte Drehschwingungsenergie die maximalen Winkelausschläge von der Schwerfeldrichtung, ebenso wie die Schwingungszeiten, mit steigender Rotationsgeschwindigkeit immer kleiner. Im magnetischen Falle bewirkt analog die Larmorpräzession an den von kreisenden Elektronen konstituierten Elementarmagneten eine Verkleinerung der Schwingungsamplitude und der Schwingungszeit. Es wird daher bei einer gewissen Temperatur erstens die Schwingungsenergie kleiner, zweitens die Schwingungsamplitude, die den so korrigierten Energiewerten entsprechen, kleiner als nach den Frivoldschen Berechnungen.

Der Sitz des Magnetismus

Es ist oben ein Versuch gemacht worden, die Entmagnetisierung mit der Temperatur bei den ferromagnetischen Stoffen zu erklären und zwar unter Annahme, daß die Atome spontan ein von der Temperatur ziemlich unabhängiges magnetisches Moment besitzen. Dabei entgeht man allen mehr oder weniger willkürlichen Hypothesen, daß die Elektronenanordnung der Atome mit der Temperatur verändert werden sollte. Solche Hypothesen zielen wohl ohne Ausnahme dahin, daß die Entmagnetisierung auf eine beträchtliche Verkleinerung des magnetischen Momentes des Elementarmagneten zurückzuführen ist, und ihr steht die Tatsache entgegen, daß die paramagnetischen Eigenschaften oberhalb des Curiepunktes Elementarmagneten von derselben Größenordnung wie im ferromagnetischen Zustand fordern.[1])

Für die Annahme, daß die magnetischen Eigenschaften auf eine für das Atom oder Molekül des Grundstoffs charakteristische Eigenschaft zurückzuführen sind, spricht, daß die ferromagnetischen Erscheinungen an bestimmte Grundstoffe gebunden sind. In gleicher Richtung spricht die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und experimentellen Resultaten, betreffend des Para- und Diamagnetismus, denn Langevin geht davon aus, daß die Atome bzw. Moleküle spontan ein von äußeren Störungen unabhängiges magnetisches Moment besitzen, das im letzten Falle sehr klein oder gleich Null ist. Die Temperaturkonstanz der Suszeptibilität bei den diamagnetischen Stoffen zeigt dabei in Übereinstimmung mit den Ergebnissen auf anderen Gebieten der Physik, daß die Elektronenkonfiguration der Atome nicht oder sehr wenig durch die Wärmebewegungen verändert wird.

Obschon das Atom oder Molekül nach dieser Auffassung konstitutiv für den Magnetismus ist, sind ihre magnetischen Momente nicht als unbedingt konstant anzusehen. Es ist also selbstverständlich, daß jede physikalische bzw. chemische Veränderung, die die Elektronenkonfigurationen beeinflussen, auch mit einer Änderung im magnetischen Moment des Atoms verknüpft ist. Ein Beispiel bieten die Versuche von Gerlach und Stern.[2]) Sie haben gezeigt, daß die freien Cu-, Ag- und

---

[1]) E. Stoner, a. a. O. S. 149.

[2]) W. Gerlach u. O. Stern, Ann. d. Phys. 74. S. 673. 1924; W. Gerlach, Ann. d. Phys. 76. S. 163. 1925.

Au-Atome alle ein Moment von etwa einem Bohrschen Magneton besitzen, d. h. ein Moment von der Größenordnung der ferromagnetischen Atome. Trotzdem sind die Metalle Cu, Ag und Au diamagnetisch, d. h. durch den Kristallbau ist die Elektronenkonfiguration der freien Atome derart verändert, daß ihr magnetisches Moment verschwunden ist. Das magnetische Moment des freien Atoms ist wahrscheinlich durch die Valenzelektronenbahnen dieser Grundstoffe hervorgerufen und die elektrischen und thermischen Eigenschaften der Metalle deuten an, daß in dem Metallgitter die Valenzelektronen ziemlich frei beweglich und kaum an bestimmte Atome gebunden sind. Durch solch diskontinuierliche Veränderungen der Elektronenkonfiguration wegen Phasenübergängen von physikalischer oder chemischer Natur lassen sich vielleicht einige Erscheinungen deuten, die den Magnetismus, als ob er von Molekülbildungen oder der Gitterbahn bedingt wäre, hervortreten läßt. Besonders bemerkenswert sind dabei die Heuslerschen Legierungen und gewisse Legierungen zwischen zwei ferromagnetischen Grundstoffen.

Einen bemerkenswerten Fall bieten Mischkristalle zwischen ferromagnetischen Metallen und schwach magnetisierbaren Stoffen, wenn der erste nur mit einem kleineren Bruchteil eingeht. Die ferromagnetischen Atome sind dabei so weit getrennt, daß die gegenseitige magnetische Einwirkung ohne Bedeutung ist, und gemäß dem oben erwähnten Theorem von Larmor bewirkt ein äußeres Feld keine Einrichtung der einzelnen ferromagnetischen Atome, sondern nur eine Präzessionsbewegung um die Feldrichtung als Achse. Es ist dabei angenommen, daß die Wärmeschwingungen keine Impulsmomente durch elektrostatische Gitterkräfte an dem ferromagnetischen Atom bewirken können, was wegen der sphärischen Symmetrie im elektrischen Kraftfelde des Gitters der Fe-, Ni- und Co-Atome durchaus plausibel ist. In diesem Falle hat man daher, wenn auch die ursprünglichen magnetischen Atommomente unverändert behalten werden, zu erwarten, daß die Legierung nur schwach magnetisierbar ist, wie es auch experimentell gefunden wurde.

Weiss' Molekularfeldtheorie und die gitterkinetischen Vorstellungen des Ferromagnetismus

Es ist Weiss[1]) in seiner bekannten Theorie des Ferromagnetismus gelungen, durch die Einführung eines Molekularfeldes diese Phänomene mathematisch sehr einfach zu behandeln. Er verzichtet dabei darauf, die gegenseitige Einwirkung der Elementarmagnete zu berücksichtigen, nimmt statt dessen an, daß sie der Wirkung eines sehr kräftigen, hypothetischen Feldes unterworfen sind und kann so die von Langevin für die paramagnetischen Gase verwendete Berechnungsweise benutzen. Dieses Verfahren, um die ferromagnetischen Ergebnisse beschreiben zu können, gleicht einem Vorgehen bei den Flüssigkeiten. So ist es ja möglich, die gegenseitigen elektrostatischen Kräfte zwischen den Atomen einer Flüssigkeit durch einen hypothetisch großen äußeren Druck zu ersetzen, wenn man den kapillaren Erscheinungen Rechnung tragen will. Bei einer Vertiefung der Theorie erkennt man aber die formale Natur der Berechnung, die ohne weiteres klar steht. Viel weniger durchsichtig sind die magnetischen Erscheinungen, und anfangs war man wegen des großen Erfolges der Weissschen Theorie dazu geneigt, das Molekularfeld als eine physikalische Realität aufzufassen. Es ist jedoch mit der Entwicklung der Theorie immer schwieriger geworden, eine solche Anschauung aufrechtzuhalten. So ist es weder gelungen dieses ungeheure Feld, das von der Größenordnung 10^6—10^7 Gauss sein muß, experimentell zu spüren, noch eine Quelle des Feldes, die im Einklang mit den heutigen Atomvorstellungen steht, zu finden. Es dürfte daher notwendig sein, wie es auch von W. Steinhaus in Geibel-Scheels Handbuch der Physik[2]) ausdrücklich hervorgehoben worden ist, die Theorie Weiss' nur als eine — allerdings sehr erfolgreiche — Arbeitshypothese anzusehen. Eine gitterkinetische Vorstellung gemäß dem Entwurf in diesem Aufsatz steht dabei kaum im Gegensatz zu der Theorie von Weiss, sondern dürfte als eine Vertiefung gelten können, wobei die Arbeit für eine Entwicklung nach dieser Linie erstenhands

---

1) In P. Weiss u. G. Foëx, a. a. O. zusammengestellt.

2) a. a. O. 15. S. 212.

von mathematischer Natur wäre. Die bisherigen Resultate scheinen dafür zu sprechen, daß eine solche Entwicklung sehr lohnend sein soll. Einerseits reicht die Weissche Theorie mit zunehmender Genauigkeit der experimentellen Messungen zu einer quantitativen Auswertung nicht aus. Ein Vergleich der Theorie mit den experimentellen Ergebnissen, wie er bei Stoner[1]) und *im Bericht des Komitees über Theorien des Magnetismus des Nat. Res. Council*[2]) in Washington zu finden ist, zeigt deutlich, daß dies der Fall ist. Andererseits haben gitterkinetische Berechnungen mit Ausgang von ganz einfachen Modellen, wie besonders die Arbeiten von Ewing[3]) und Honda und Okûbo[4]) zeigen, einige der charakteristischen magnetischen Erscheinungen erstaunenswert gut wiedergeben können und nur in dieser Weise ist es überhaupt gelungen, den Hysteresisverlauf mehr als grob schematisch wiederzugeben.

Zusammenfassung

Es ist in diesem Aufsatz der Versuch gemacht worden, folgendes zu zeigen:

1. Die Umwandlung im festen Zustand des β-Messings wird durch das Auftreten von Wärmeschwingungen um Trägheitsachsen senkrecht der Symmetrieachsen des Zn-Atoms verursacht.

2. Die gleichartigen Umwandlungen in den ferromagnetischen Grundstoffen, welche Umwandlungen mit Abmagnetisierung verbunden sind, können ebenso auf das Auftreten von Wärmeschwingungen um Trägheitsachsen senkrecht der magnetischen Achse des Atoms zurückgeführt werden. Es werden dabei die Einwände, die gegen eine solche Deutung des Abmagnetisierungsverlaufs hervorgekommen sind, diskutiert.

3. Das Atom (bzw. Molekül) ist für die magnetischen Eigenschaften konstitutiv, und ihre magnetischen Momente sind von den Wärmebewegungen unabhängig. Phasenumwandlungen oder chemische Reaktionen, die mit Veränderung der Elek-

---

[1]) E. Stoner, a. a. O. S. 75—82.

[2]) Die Wissenschaft 74. S. 141—155.

[3]) A. Ewing, a. a. O. (1).

[4]) K. Honda u. J. Okûbo, a. a. O.

tronenkonfigurationen verbunden sind, können aber das atomare Moment diskontinuierlich verändern.

4. Mischkristalle zwischen schwach magnetisierbaren Metallen und kleineren Mengen eines ferromagnetischen Metalls müssen wegen dem „Larmortheorem“ schwach magnetisierbar sein, auch wenn die ferromagnetischen Atome ihr Moment unverändert behalten.

5. Diese gitterkinetische Anschauung des Ferromagnetismus ist nicht als ein Gegensatz zur Weissschen Theorie zu betrachten, indem letztere als eine Arbeitshypothese angesehen werden muß.

Dem Direktor des Instituts, Hrn. Professor G. Borelius, der beim Durchsehen dieses Aufsatzes mehrere wichtige sachliche Bemerkungen gemacht und außerdem für die zweckmäßige Disposition des Materials sehr gute Ratschläge gegeben hat, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Stockholm, den 11. November 1927. Physikalisches Institut der Techn. Hochschule.

(Eingegangen 15. November 1927)

3. *Über die Messung der Lebensdauer angeregter Atomzustände;*

von K. W. Meissner und W. Graffunder

(Hierzu Tafel XXIV)

Die Kenntnis der mittleren Lebensdauer angeregter Atome ist für viele Fragen der Atomphysik und der Gasentladungen von Wichtigkeit. Eine fundamentale Rolle spielen dabei die metastabilen Zustände, die sich durch eine besonders starke Absorption der auf ihnen aufbauenden Spektrallinien zu erkennen geben, wie von dem einen von uns im Falle des Neons gezeigt werden konnte.[1] Zugleich wurde damals[2] die Ansicht ausgesprochen, daß sich diese Erscheinung auch zur Messung von Lebensdauern angeregter metastabiler Zustände heranziehen lasse. In der Tat kamen wir[3] bei Durchführung der a. a. O. skizzierten Anordnung zu reproduzierbaren Werten für Neon, mit denen auch die Ergebnisse von H. B. Dorgelo[4] in voller Übereinstimmung waren.

Im folgenden soll über den Ausbau der ursprünglichen Methode und über einige damit erzielte Resultate berichtet werden. Zuvor mögen aber die verschiedenen in Betracht kommenden Methoden erläutert und kritisch beleuchtet werden.

§ 1. Prinzip der Messung

Der Grundgedanke aller bisher verwendeten Methoden ist folgender: Eine Emissionsröhre *E* (Fig. 1) sendet ihr Licht durch eine Absorptionsröhre *A* auf den Spalt eines Spektrographen, mit dem die einzelnen Linien auf Vorhandensein von Absorption geprüft werden können. Bei Betrieb mit Gleichstrom werden besonders *die* Linien stark absorbiert werden, die auf einem metastabilen Atomzustand aufbauen. Diese angeregten Zustände sterben nach Unterbrechung der anregenden Elektronenstöße, ihrer Lebensdauer entsprechend, langsamer oder schneller ab, wobei die Ursachen für das Ausscheiden mannigfacher Natur sein können: Stöße erster und zweiter Art sowie Strahlung führen, unter Umständen auf Umwegen, das angeregte Atom zum Normalzustand zurück.

---

[1] K. W. Meissner, Ann. d. Phys. 76. S. 124. 1925.

[2] K. W. Meissner, a. a. O., S. 144.

[3] K. W. Meissner, Phys. Ztschr. 26. S. 687. 1925.

[4] H. B. Dorgelo, Physika 5. S. 429. 1925; Ztschr. f. Phys. 34. S. 766. 1926.

Wenn man nun eine bestimmte Zeit τ nach dem Aussetzen des die Röhre A anregenden Stromstoßes einen kurzen Lichtblitz von der Emissionsröhre E durch A hindurchschickt, so wird, je nach der Abklingung der angeregten Zustände, an den in Betracht kommenden Linien eine kleinere oder größere Absorption festzustellen sein. Sorgt man also durch eine geeignete Vorrichtung dafür, daß die Röhre E ihr Licht erst eine bestimmte Zeit τ nach einer kurzdauernden elektrischen Anregung der Röhre A durch diese hindurchsendet, so kann man aus dem funktionellen Zusammenhang der Zeit τ und des jeweilig gemessenen Betrages des Absorptionsvermögens Schlüsse auf die Lebensdauer der angeregten Zustände ziehen. Die zwischen der Erregung der A- und E-Röhre verstreichende Zeit wollen wir im folgenden kurz „*Schonzeit*" nennen, im Hinblick darauf, daß von dem Moment der Zustrahlung an die metastabilen Zustände auch durch Absorption dieser Strahlung zerstört werden können, wovon sie vorher verschont waren (vgl. § 7).

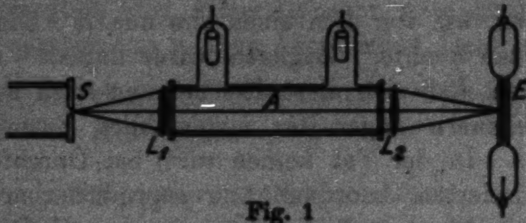


Fig. 1

Bei den bisher veröffentlichten Ergebnissen wurde als Lebensdauer immer *der* Wert der Schonzeit τ angegeben, bei dem gerade keine Absorption mehr wahrgenommen werden konnte. Im Gegensatz hierzu werden wir bei den Ergebnissen in § 6 die „Halbwertszeit" des Absorptionsvermögens als charakteristische Größe einführen, die auch als Halbwertszeit der Zahl angeregter Zentren anzusprechen wäre, wenn zwischen dem Absorptionsvermögen und der Zentrenzahl Proportionalität bestünde. Obgleich diese Proportionalität in erster Näherung nur für kleine Zentrenzahlen besteht, ist im folgenden oft der Kürze halber von „Lebensdauerkurve“ die Rede, auch wenn die Abklingkurve des Absorptionsvermögens gemeint ist.

§ 2. Methodik

Die Methoden, die dem oben skizzierten Meßprinzip Genüge leisten, lassen sich folgendermaßen einteilen:

I. Betrieb mit unterbrochenem Gleichstrom; Methode der rotierenden Scheibe.

II. Wechselstrommethoden:
- a) Verwendung *eines* Generators (ev. Schwingungskreises), Periodenzahl veränderlich.
- b) Verwendung von *zwei* gekoppelten Generatoren gleicher Periodenzahl, Phasenverschiebung veränderlich.

I. Die Methode der rotierenden Scheibe

Die Methode der rotierenden Scheibe wurde von H. B. **Dorgelo** (a. a. O.) für Messungen an Neon- und Quecksilberlinien benützt. Das Prinzip erläutert Fig. 2.

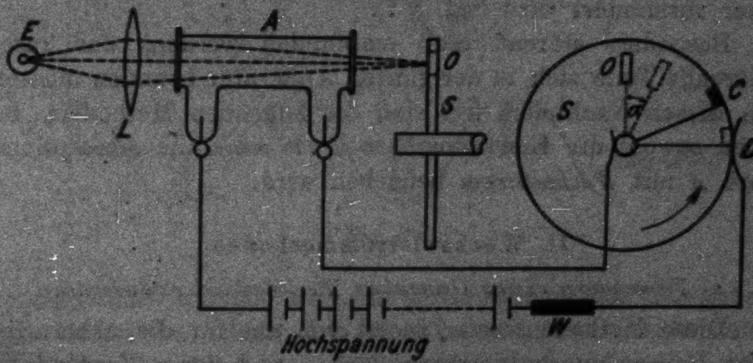


Fig. 2

Die mit Gleichstrom betriebene Emissionsröhre *E* wird mittels der Linse *L* durch das Absorptionsrohr *A* hindurch auf eine aus isolierendem Material bestehende Scheibe *S* abgebildet, die auf der Achse eines Motors sitzt und rasch rotieren kann. Das Licht von E gelangt nur dann zum Spektrographen, wenn die in der Scheibe befindliche Öffnung O den Strahlengang passiert. Auf der Scheibe befindet sich außerdem ein Kontakt C, der mit der Achse des Motors verbunden ist und durch die Schleiffeder D der Absorptionsröhre die Spannung zuführt.

Während der Kontaktdauer leuchtet A auf und es werden angeregte Zustände gebildet, die die Absorption bestimmter Linien von E bewirken. Im Moment der Unterbrechung ist nun die Öffnung O um den Winkel α gegen den Durchstoßpunkt des Strahlenbündels von E verschoben, dadurch wird bewirkt, daß erst eine Zeit τ nach der Anregung die Absorption gemessen wird. Ist n die Tourenzahl pro Sekunde, so ergibt sich $\tau = \frac{\alpha}{2\pi n}$ sec. Durch Variation von n oder α wäre es möglich, das Abklingen der Absorption zu verfolgen. H. B. Dorgelo bestimmte jedoch nur *die* Zeit τ, nach deren Verlauf keine merkliche Absorption vorhanden ist.

So einfach die Methode im Prinzip auch ist, so ist doch anzunehmen, daß bei den zu verwendenden hohen Spannungen die Unterbrechung bei C nicht besonders gut definiert ist. Prinzipiell richtiger wäre die Stellung der Scheibe S zwischen E und A, da durch die Zustrahlung von E nach A die Lebensdauer vermindert wird (vgl. § 7).

Besonders störend muß empfunden werden, daß rasch rotierende Teile sich in der ganzen Apparatur befinden müssen. Von diesen Nachteilen frei sind die folgenden Methoden, bei denen sowohl die Emissionsröhre E als auch die Absorptionsröhre A mit *Wechselstrom* betrieben wird.

II. Wechselstrommethoden

a) *Verwendung eines Generators, Periodenzahl veränderlich*

Diese Methode wurde zuerst von uns für die näherungsweise Lebensdauerbestimmung der s_5- und der s_3-Zustände in Neon angewandt, nachdem das Prinzip schon früher von dem einen von uns angegeben worden war.

Mit Hilfe von Gleichrichterröhren wird erreicht, daß die eine Halbwelle der Wechselstromquelle durch das Emissionsrohr, die andere durch das Absorptionsrohr geht, so daß die Zeiten der Anregung und Absorption um $1/2n$ Sek. verschoben sind, wo n die Periodenzahl des benützten Wechselstroms bedeutet. Die Bestimmung der Absorption bei veränderlicher Touren- d. h. Periodenzahl ergibt auch hier ein Bild von dem Absterben der angeregten Zustände.

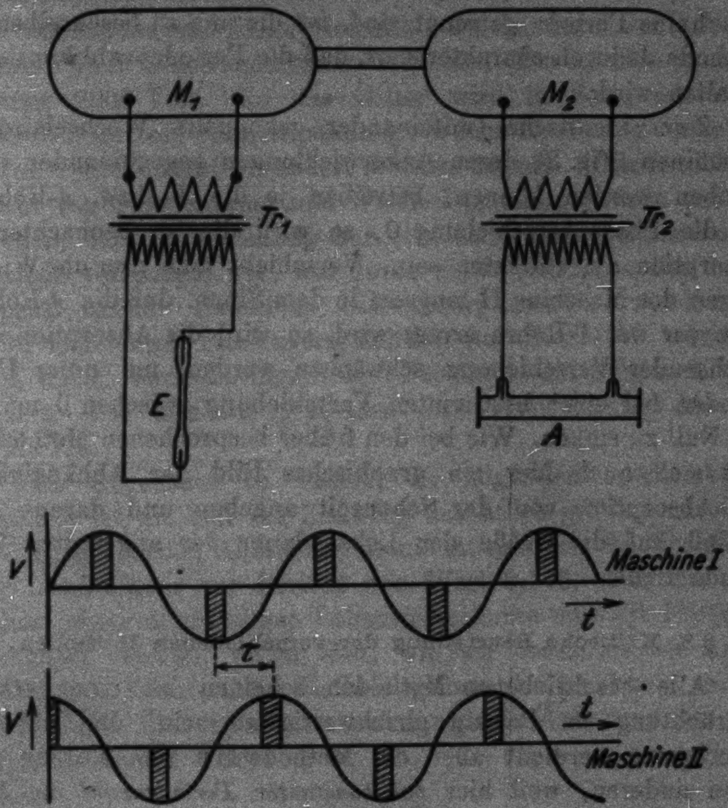


Fig. 3

Soll diese einfache Methode befriedigende Resultate geben, so ist darauf zu achten, daß die Absorptionsröhre nicht durch elektrische Kopplung während der Leuchtdauer von E auch mitleuchtet. Wir fanden es vorteilhaft, sowohl E wie A durch je *zwei* Gleichrichter von den Sekundärklemmen des Transformators zu trennen. Um einigermaßen reproduzierbare Werte zu erhalten, ist ferner notwendig, die Absorptionsröhre sehr schwach zu betreiben. Auf Stromform, Nachteile und Vorteile dieser Methode kommen wir weiter unten zu sprechen (§ 3).

b) *Verwendung zweier gekoppelter Generatoren gleicher Periodenzahl, Phasenverschiebung variabel*

Während bei der Methode IIa die Periodenzahl veränderlich ist, da die Zündung der *E*- und *A*-Röhren immer um eine halbe Periode getrennt sind, ist die nun zu beschreibende Methode dadurch charakterisiert, daß die Periodenzahl konstant gehalten wird.

Zwei identische, miteinander gekoppelte Wechselstrommaschinen (Fig. 3), deren Ankerwicklungen gegeneinander verschoben werden können, betreiben je die *E*- bzw. *A*-Röhre. Ist die Phasenverschiebung 0, so wird die zu beobachtende Absorption am stärksten sein. Verschiebt man nun die Wicklungen der Maschine II langsam in dem Sinne, daß die *A*-Röhre kurz vor der *E*-Röhre erregt wird, so wird die Absorption mit wachsender Verschiebung schwächer werden, um unter Umständen bei einer bestimmten Verschiebung zwischen 0 und π auf Null zu sinken. Wie bei den früher besprochenen Methoden, läßt sich auch hier ein graphisches Bild der Abhängigkeit der Absorption von der Schonzeit angeben und daraus ein Schluß auf die Größe der Lebensdauer der angeregten Zustände ziehen.

§ 3. Kritische Beurteilung der verschiedenen Methoden

Alle beschriebenen Methoden scheinen bei einer ersten Betrachtung im Prinzip gleichwertig zu sein. Bei näherer Überlegung verdient aber die Methode IIb den Vorzug vor allen anderen, weil hier *bei konstanter Periodenzahl die Entladung in den Röhren unter gleichen Bedingungen erfolgt*. Aber alle Methoden leiden an dem Umstand, daß der *Moment der Anregung zu ungenau definiert* ist, weshalb auch eine Bestimmung der „Schonzeiten“ nur ungenau erfolgen kann. Will man die Methoden etwas verbessern, so wird man vor allem sein Augenmerk darauf zu richten haben, die Anregung der *A*- und *E*-Röhre zu exakt zu bestimmenden Zeitpunkten und außerdem nur während kurzer Dauer erfolgen zu lassen.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, hat auch schon

Dorgelo in Gemeinschaft mit Washington[1]) seine ursprünglichen Messungen einer Revision unterzogen und eine neue Versuchsanordnung getroffen, die, wie Aufnahmen mit einem Oszillographen zeigten, wesentlich definiertere Zündungen ergaben.

Die Methode, die dort angewandt wurde, sei hier der Vollständigkeit halber kurz skizziert:

Emissions- und Absorptionsröhre werden durch den Anodenstrom zweier Elektronenröhren betrieben. Die Anodenspannung betrug 2000 Volt. An das Gitter wird in Serie mit einer hohen negativen Gleichspannung Wechselspannung angelegt, deren Periodenzahl verändert werden konnte. Durch richtige Wahl von Vorspannung und Wechselspannung konnte erreicht werden, daß die Entladung nur eine kurze Zeit während einer Periode vorhanden war, wie durch einen Oszillographen nachgeprüft wurde. Emissions- und Absorptionsröhre wurden mit einer konstanten Phasenverschiebung von etwa 180° betrieben und durch Veränderungen der Frequenz die Schonzeit verändert. Die Methode gibt also eine Verbesserung der Methode IIa.

Im Gegensatz zu unserer im folgenden beschriebenen Methode ist die Zeit der Zündung wesentlich größer; aus einer a. a. O. gegebenen Abbildung entnimmt man für das Verhältnis der Leuchtdauer zur Periode den Wert 0,175. Für die Aufnahme einer vollständigen Lebensdauerkurve muß die Frequenz verändert werden, wobei sich, wie wir besonders bei Argon beobachten konnten, die Entladungsform ändern kann, so daß schon durch die veränderte Anregung eine Änderung der Absorption bewirkt wird.

§ 4. Versuchsanordnung der vorliegenden Arbeit

Nach Erprobung aller in Betracht kommenden Anordnungen sind wir schließlich zu einem Ausbau der Methode IIb gelangt. Es wurde besonderer Wert auf eine zuverlässig erfolgende Zündung der Röhren und eine möglichst exakte Bestimmung der Schonzeit gelegt.

---

[1]) H. B. Dorgelo und T. P. K. Washington, Kon. Ak. v. Wet. Amst. 35. S. 1009. 1926.

In Fig. 4 ist ein schematisches Schaltbild wiedergegeben. M_1 und M_2 sind die beiden gekoppelten Wechselstromgeneratoren, von denen der eine die *E*-, der andere die *A*-Röhre je unter Zwischenschaltung eines Transformators *Tr* betreibt. Um während des Betriebes die erforderlichen Phasenverschiebungen in den Röhren zu erhalten, war die Kopplung der Generatoren folgendermaßen gestaltet. Die Maschine M_1 ist fest, M_2 auf einem Schlitten montiert, der in Richtung der Drehachse der Maschinen durch Schraube und Kurbel bewegt werden kann. Die Achse der beweglichen Maschine (Fig. 5) ist durch ein etwa 8 cm langes Ansatzstück aus Messingrohr verlängert, in das zwei um 180° gegeneinander versetzte Schneckengänge geschnitten sind; in diese Führung greift ein

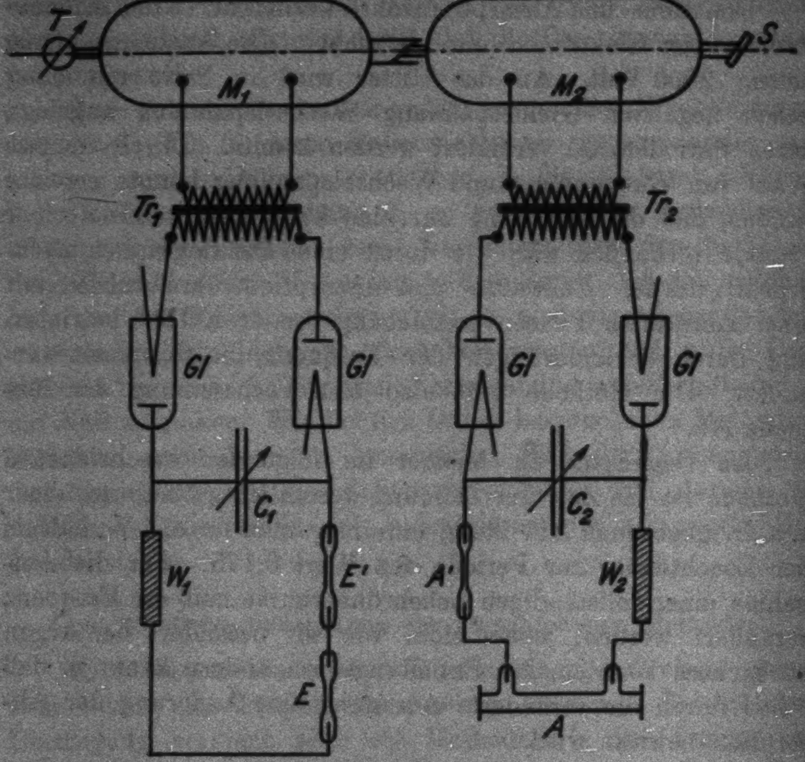


Fig. 4

Stahlstück ein, das auf der verlängerten Achse des festen Generators diametral befestigt ist, so daß bei einer Verschiebung des beweglichen Generators eine Verdrehung der Rotoren erfolgen muß. Auf diese Weise kann leicht, während die Maschinen in vollem Gange sind, die erforderliche Phasenverschiebung eingestellt werden. Zur näherungsweisen Einstellung oder Ermittlung der Phasenverschiebung ist am Schlitten eine Teilung mit Index angebracht. Um in allen Stellungen einen stoßfreien Gang der Maschinen erhalten zu können, waren bei der festen Maschine noch Justierschrauben vorgesehen, mit denen die Lage der Achse dieser Maschine um geringe Beträge verändert werden konnte.

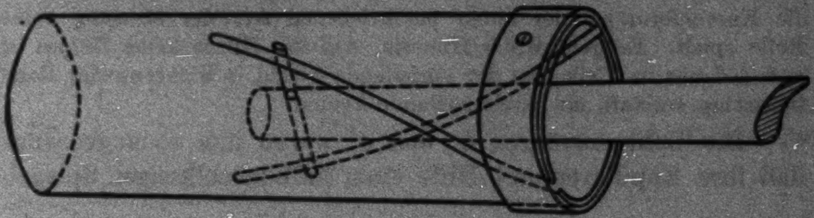


Fig. 5

Um nun zu längeren Schonzeiten bei verhältnismäßig großer Tourenzahl zu gelangen, die zur Erreichung der erforderlichen EMK. nötig war, wurde durch Gleichrichter, wie in Methode IIa, je eine Halbwelle des Wechselstroms unterdrückt. Dabei wurde wieder mit *je zwei* Gleichrichterröhren *Gl* im Emissions- und Absorptionskreis gearbeitet.

Zur *Messung der Phasenverschiebung* der Entladungen in *E* und *A* und für die *ständige Überwachung* der Erregungsvorgänge wurde folgende Anordnung getroffen: In Reihe mit der *E*- und der *A*-Röhre waren die „Indikatorröhren" *E'* bzw. *A'* geschaltet. Beide Röhren waren Heliumröhren, deren Kapillaren auch bei schwachem Betrieb hell genug leuchteten, um im rotierenden Spiegel ein deutliches Bild der Entladungsvorgänge zu geben. Um ein „stehendes" Bild der intermittierenden Entladung zu bekommen, ist es notwendig, daß die Tourenzahl des Spiegelmotors in ganzzahligem Verhältnis zu der der Generatoren steht, es war deshalb das beste, den rotierenden Spiegel direkt auf die Achse eines Generators zu setzen. Bei *einer* Umdrehung erfolgen, da das Polrad 16 Unterteilungen besitzt, wegen der Gleichrichterwirkung 8 Entladungen, von denen man bei einer Anordnung des Spiegels in der üblichen Art, Spiegelnormale senkrecht zur Rotationsachse, nur einen Teil überblicken könnte. Um alle 8 Phasen gleichzeitig überblicken zu können, wurde der Spiegel in der unseres Wissens zum erstenmal von Reichert1) angegebenen Weise montiert: Die Spiegelnormale bildet mit der Achse des Rotors einen Winkel von etwa 10° und beschreibt also bei der Rotation einen Kegel. Fällt nun ein Lichtstrahl während der Rotation auf den Spiegel, so wird er nach der Reflexion auf einem Schirm ein Oval ergeben.

Auf eine Diskussion der Lichtspurkurve gehen wir nicht ein, da die Kurvenform bei der unten beschriebenen Art der Messung keine Rolle spielt. Es genüge der Hinweis, daß die Kurve keine Ellipse ist und daß nur im Falle, wo der einfallende Strahl in Richtung der Rotationsachse verläuft, ein Kreis zustande kommt.

Die Indikatorröhren *E'* und *A'* waren nun so angeordnet, daß ihre Kapillaren mit Hilfe einer halbdurchlässigen Spiegelglasplatte *S* und einer Linse *L* auf einem verstellbaren Spalt *Sp* abgebildet werden konnten (Fig. 6); von *Sp* aus fiel das Licht auf den Drehspiegel *D* und wurde von dort auf das Objektiv *O* einer kleinen photographischen Kamera geworfen, das ein Bild des Spaltes auf der Mattscheibe *M* oder auf der an ihre Stelle

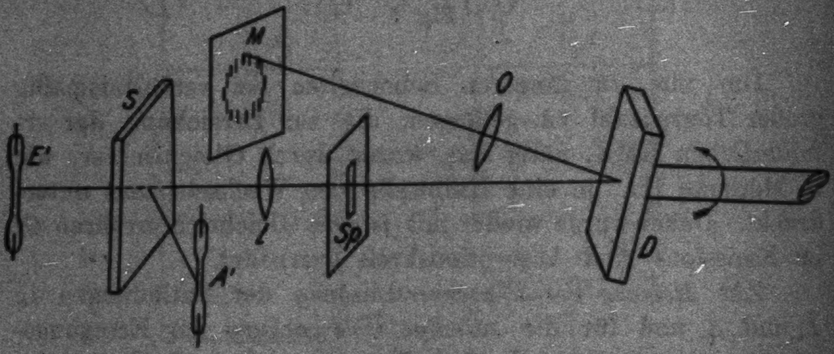


Fig. 6

---

1) Vgl. Müller-Pouillet, Lehrbuch d. Physik, 10. Aufl. I, S. 616. 1906.

gebrachten photographischen Platte entwarf. Um die nun gleichzeitig sichtbaren Entladungen der E'- und A'-Röhren unterscheiden zu können, war die Länge der A'-Kapillare in der Höhe begrenzt, so daß das Spaltbild von A' kürzer wurde, als das von E'. Der große Vorteil dieser Anordnung besteht darin, daß man nun imstande ist, jederzeit die Entladungsform und die Phasenverschiebungen zu kontrollieren.

Schon beim ersten Anblick der Entladungsform im rotierenden Spiegel war es klar, daß man unter Beibehalten

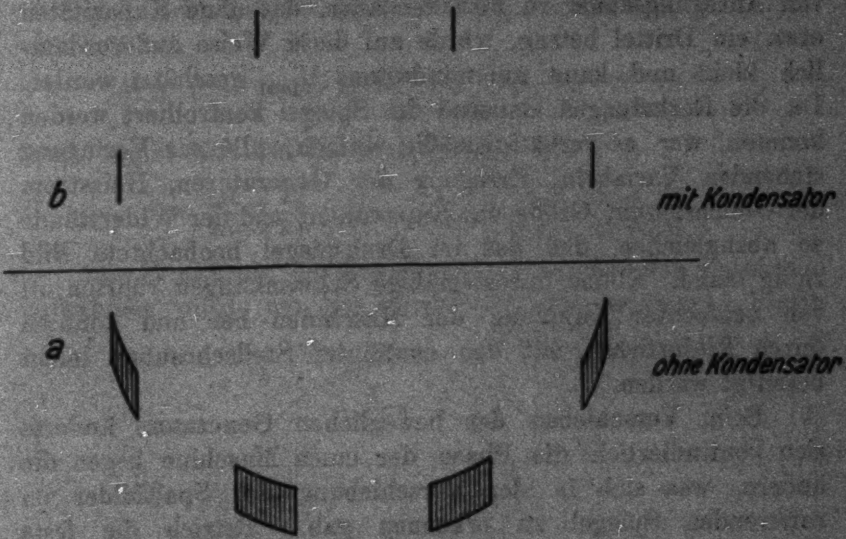


Fig. 7

der bisher skizzierten Erregung keinen großen Vorteil gegen die andern Methoden erzielt, abgesehen davon, daß man wegen der konstant gehaltenen Frequenz keine Beeinflussung der gemessenen Absorption durch Veränderung der Entladungsform bei Änderung der Periodenzahl zu befürchten hat. Das Bild, das sich nämlich im Spiegel bot, ist schematisch in Fig. 7a dargestellt. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß man bei genauer Kenntnis der Leuchtdauer der A- und E-Röhre, die man ja aus der durch den Drehspiegel gelieferten Zerlegung bei Kenntnis der Tourenzahl ermitteln kann, aus den mit dieser Anordnung gewonnenen Daten auf unendlich kurze Anregungen extrapolieren könnte, aber trotzdem schien es wünschenswert, die Entladungsform zu *„verschärfen“*. Dies ließ sich nun auf einfache Weise dadurch erzielen, daß durch die Gleichrichterröhren *Gl* je eine kleine Kapazität (Drehkondensatoren C_1 und C_2) aufgeladen und über die Widerstände W_1 und W_2 durch die *E*- und *A*-Röhren entladen wurde (vgl. Fig. 4). Durch geeignete Wahl der Kapazitäten und der Widerstände ließ es sich erreichen, daß die Entladungen in sehr kurzer Zeit aperiodisch erfolgten. Bei eingeschalteten Kapazitäten ging das Bild der Fig. 7a über in das der Fig. 7b. Das Verhältnis von Anregungsdauer zu Periodendauer, das ohne Kapazitäten etwa ein Drittel betrug, wurde auf diese Weise außerordentlich klein und kann auf mindestens $^1/_{1000}$ geschätzt werden. Da die Entladungen dauernd im Spiegel kontrolliert werden konnten, war es verhältnismäßig einfach, alle zur Verfügung stehenden Variabeln, Erregung der Generatoren, Heizstrom der Gleichrichter, Größe der Kapazitäten und der Widerstände so abzugleichen, daß das im Drehspiegel beobachtete Bild ruhig stand. Kleine unregelmäßige Schwankungen rührten oft von schlechter Kupplung der Maschinen her und konnten durch Einjustieren mit den erwähnten Stellschrauben leicht beseitigt werden.

Beim Verschieben des beweglichen Generators änderte sich kontinuierlich die Phase der einen Maschine gegen die andere, was sich in der Verschiebung der Spaltbilder im rotierenden Spiegel zu erkennen gab. Betrieb die feste Maschine, die den Drehspiegel trug, die Emissionsröhre, die andere die Absorptionsröhre, so blieben die langen Linien an den gleichen Stellen der Mattscheibe, während die kurzen, zur Absorptionsröhre gehörigen Linien sich entsprechend der erzeugten Phasenverschiebung im Kreise verschoben (vgl. unten Fig. 10a bis f, Taf. XXIV). Die Länge der Kupplungsschnecke war so bemesssen, daß eine Verdrehung der Rotoren bis zu etwa 60° möglich war, so daß also eine *A*-Linie zwei *E*-Linien überkreuzen konnte.

Dadurch, daß man während der spektroskopischen Aufnahme der Absorptionsverhältnisse das Drehspiegelbild photographisch festhielt, konnte unter Benutzung der Kenntnis der

Tourenzahl eine *genaue Ermittlung der Schonzeiten* vorgenommen werden.

Gibt der Pfeil der schematischen Fig. 8 die Drehrichtung an, so ist offenbar die Schonzeit gleich dem Winkelabstand $A_1 E_2$ (im Bogenmaß) multipliziert mit der Winkelgeschwindigkeit ω der Maschine.

Beträgt die Tourenzahl pro Sek. n, so ist die Umlaufsdauer $1/n$, also

$$\omega = \frac{1}{2\pi n}.$$

Nun ist

$$\sphericalangle A_1 E_2 : \sphericalangle E_1 E_2 = \text{arc}\, A_1 E_2 : \text{arc}\, E_1 E_2,$$

also

$$\sphericalangle A_1 E_2 = \sphericalangle E_1 E_2 \cdot \frac{\text{arc}\, A_1 E_2}{\text{arc}\, E_1 E_2} = \frac{2\pi}{8} \cdot \frac{\text{arc}\, A_1 E_2}{\text{arc}\, E_1 E_2},$$

somit ergibt sich die Schonzeit τ zu:

$$\tau = \frac{\text{arc}\, A_1 E_2}{\text{arc}\, E_1 E_2} \cdot \frac{2\pi}{8} \cdot \frac{1}{2\pi n} = \frac{1}{8n} \cdot \frac{\text{arc}\, A_1 E_2}{\text{arc}\, E_1 E_2}.$$

Zur Ermittlung des Bogenverhältnisses aus den Rotationsaufnahmen wurde nun die entwickelte photographische Platte an die Stelle der Kamera gebracht, wo sie bei der Exposition saß. Die Rückwand der dabei benutzten Kassette war entfernt, so daß die Platte von rückwärts beleuchtet werden konnte. Stellte man nun auf den Spalt Sp (vgl. Fig. 6) ein schwach vergrößerndes Mikroskop ein, so erschienen bei ganz bestimmten Stellungen des Drehspiegels die geschwärzten

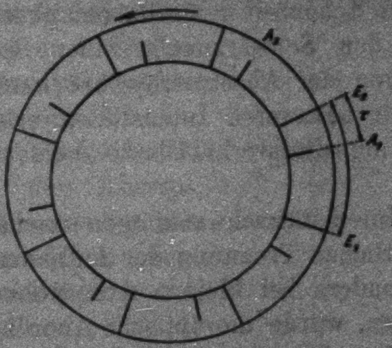


Fig. 8

E- und *A*-Striche in der Spaltöffnung. Das Schwungrad der Maschine I, an dem der Drehspiegel befestigt war, war für die Messung mit einem Teilkreis versehen, so daß die den Einstellungen der Spaltbilder entsprechenden Stellungen des Rotors genau abgelesen werden konnten und damit die Verhältnisse der entsprechenden Bogenabstände erhalten wurden. Diese Methode hat den Vorteil, daß, obgleich die Bilder nicht auf Kreisen liegen, eine selbsttätige Rückbildung auf eine Kreismessung ermöglicht war. Die Einstellungen wurden natürlich an verschiedenen Stellen vorgenommen. Die Genauigkeit war leicht auf 1 Proz. zu treiben. Reproduktionen solcher „Rotationsaufnahmen“ sind in Fig. 10, Taf. XXIV wiedergegeben. Die Tourenzahl wurde durch Abstoppen der Zeit für 1000 Umläufe, die mit einem Umlaufzähler bestimmt wurden, ermittelt; gleichzeitig konnte die ungefähre Tourenzahl an einem Tachometer (in Fig. 4 mit *T* bezeichnet) abgelesen werden.

§ 5. Anordnung zur photographischen Bestimmung der Absorption

Zur Bestimmung des jeweiligen Absorptionsbetrages bei einer bestimmten Schonzeit τ wurde der photographische Weg gewählt. Aus den Schwärzungen einer Spektrallinie ohne und mit Erregung der Absorptionsröhre kann unter Zuhilfenahme einer mit bekannten Intensitäten erhaltenen Schwärzungsskala das Intensitätsverhältnis der beiden Linien ermittelt werden.

Um kleine Intensitätsschwankungen unschädlich zu machen, die sich bei zeitlicher Trennung der Aufnahmen mit und ohne Absorption besonders bei kleinen Absorptionsbeträgen hätten auswirken können, wurde die optische Anordnung so getroffen, daß von der Emissionsröhre zwei Strahlengänge ausgingen, der eine durch das Absorptionsrohr, der andere mit Hilfe von Prismen außerhalb des Absorptionsrohres (Fig. 9). Die Justierung erfolgte so, daß durch beide Strahlengänge eine Abbildung *desselben* Kapillarenteiles der Emissionsröhre auf zwei übereinanderliegenden Feldern des Spaltes zustande kam. Zur Erreichung gleicher Helligkeit der Spektrallinien war in den direkten Strahlengang eine Glasplatte oder ein grobes

Drahtgitter gebracht, die so gedreht wurden, bis man okular gleiche Intensität der Felder wahrnahm. Wäre die Schwächung beider Strahlengänge durch die verschiedenen Reflexionen die gleiche, so könnte aus den Schwärzungen der Felder bei Mitleuchten der Absorptionsröhre direkt auf die Größe der Absorption geschlossen werden. Im allgemeinen ist aber die Abgleichung der Strahlengänge okular nicht so einwandfrei vorzunehmen, weshalb zu Anfang und zu Ende jeder Aufnahmeserie eine Aufnahme bei nicht erregter Absorptionsröhre gemacht wurde, aus der sich der für die Umrechnung auf exakt abgeglichene Strahlengänge notwendige Korrektionsfaktor entnehmen ließ. Um auch die Zustrahlung der Absorptionsröhre berücksichtigen zu können, wurde auf jeder Platte noch eine Aufnahme der Absorptionsröhre allein gemacht, jedoch sind die davon herrührenden Korrektionen meist sehr unbedeutend.

Die für die Auswertung der Aufnahmen notwendige Schwärzungsskala wurde in der Weise gewonnen, daß auf dem Spalt des Spektrographen ein durch Kathodenzerstäubung von Platin auf Glas hergestelltes „Stufenraster“ angebracht wurde,

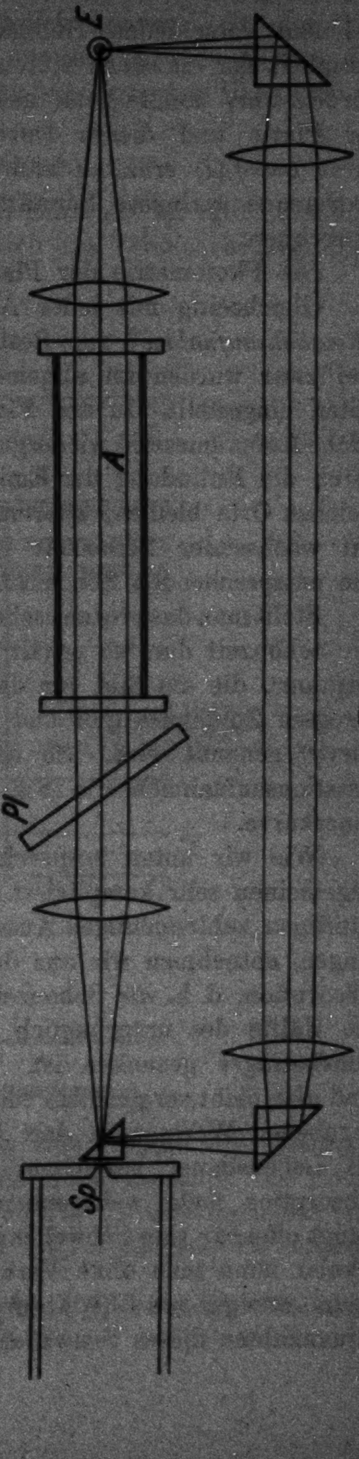


Fig. 9

das neun verschiedene Helligkeitsstufen ergab. Da die Durchlässigkeit der einzelnen Stufen vorher photometrisch festgestellt worden war, konnte man aus den gemessenen Schwärzungen der Platte und diesen Durchlässigkeiten die Schwärzungskurve $S = f(J)$ erhalten und damit die bei einer Absorption eintretende geringere Schwärzung in prozentische Absorption umrechnen.

Die Photometrie der Platten erfolgte photoelektrisch.

Gleichzeitig mit jeder Absorptionsaufnahme wurde eine „*Rotationsaufnahme*“ zur Bestimmung der Schonzeit gemacht und zwar wurden im allgemeinen sechs verschiedene Schonzeiten eingestellt. In den Figg. 10a bis f, Taf. XXIV ist eine solche Aufnahmeserie wiedergegeben. Man sieht, wie die langen, durch die Entladung der Emissionsröhre erzeugten Linien am gleichen Orte bleiben, während die kurzen (Absorptions-)Linien mit wachsender Schonzeit im Gegenuhrzeigersinn wandern. Die entsprechenden Schonzeiten sind jedesmal angegeben.

Stellt man das prozentische Absorptionsvermögen in Funktion der Schonzeit dar, so erhält man die „Abklingkurve der Absorption“, die ein Bild von dem allmählichen Zerfall eines angeregten Zustandes gibt und deshalb auch kurz „Lebensdauerkurve“ genannt wird. So ist z. B. die Fig. 12d die zu der Rotationsaufnahmenserie (Fig. 10, Taf. XXIV) gehörige Lebensdauerkurve.

Wie wir unten besprechen werden, ist dieser Zerfall im allgemeinen sehr kompliziert. Um zu einer einigermaßen vernünftigen zahlenmäßigen Aussage über die Lebensdauer zu gelangen, entnehmen wir aus den Kurven die Halbwertszeit der Absorption, d. h. *die* Schonzeit $\bar{\tau}$, bei der die Absorption auf die Hälfte des ursprünglich bei $\tau = 0$ vorhandenen Absorptionsbetrages gesunken ist. Die so gefundenen Zahlenwerte sind also nicht vergleichbar mit den früher von uns und Dorgelo gegebenen Werten, da dort übereinstimmend *die* Schonzeit τ als Lebensdauer bezeichnet wurde, bei der „gerade keine“ Absorption mehr wahrgenommen werden kann. Dieser Wert hängt offenbar vom Schwellenwert der Beobachtungsmethode ab. Okular kann man ohne Verwendung des Halbschattenprinzips kaum weniger als 5% Absorption feststellen, so daß wir unter Hinzunahme dieses Schwellenwertes aus unseren Kurven auch die damals erhaltenen Werte prüfen können. In der Tat ergeben sich auf diese Weise aus den Kurven Werte, die mit den nach Methode IIa erhaltenen in guter Übereinstimmung sind.

§ 6. Ergebnisse

Die Lebensdauer metastabiler Zustände ist durch mannigfache Umstände bedingt.1) Je nach den Versuchsbedingungen spielen die verschiedenen Faktoren eine größere oder kleinere Rolle. Wir diskutieren die Verhältnisse zunächst für Neon an Hand eines Termschemas, das in Fig. 11 wiedergegeben ist. Das Neonspektrum besitzt (in der *k*-Klassifikation) im Grund-

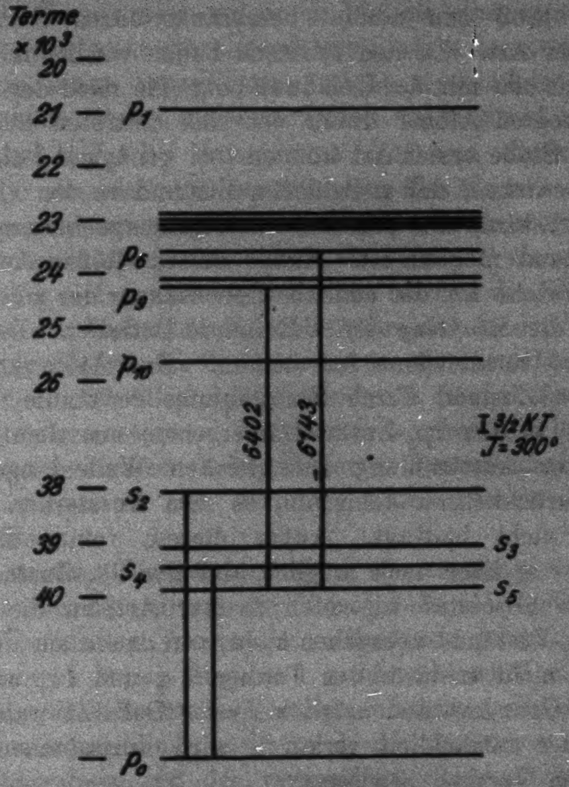


Fig. 11. Neontermschema

---

1) Vgl. hierzu die Ausführungen von J. Franck und P. Jordan, Handb. d. Phys. Bd. XXIII. S. 740. Ziff. 28.

zustand einen p_0-Term, auf den 4 s-Terme (s_2, s_3, s_4 und s_5 in Paschens Nomenklatur) und 10 p-Terme ($p_1 \ldots p_{10}$) folgen. Die höheren Terme werden uns zunächst nicht interessieren. Die Terme $1 s_3$ und $1 s_5$ sind metastabil, d. h. das Atom kann aus diesen Zuständen nicht unter Strahlung in den Normalzustand zurückkehren. Nach den von Franck, Reiche und Joffé entwickelten Vorstellungen ist die Lebensdauer dieser angeregten Zustände, die dem Auswahlprinzip für j zufolge unendlich groß sein müßte, beschränkt durch Stöße erster und zweiter Art. Zu den letzteren haben wir besonders auch Zusammenstöße mit der Gefäßwandung, die nach der Diffusion der angeregten Atome durch das Gas eintreten müssen, zu rechnen. Stöße erster Art können (bei genügend hoher Temperatur) bewirken, daß z. B. der s_5-Zustand in den s_4-Zustand übergeführt wird, von dem aus ein Strahlungsübergang in den Grundzustand möglich ist. Außer diesen Stößen kommt als weitere Ursache für die endliche Lebensdauer der metastabilen Zustände die *Strahlung* der *E*-Röhre in Betracht. Diese kann wieder auf verschiedene Art wirken. Das Atom kann z. B. aus dem s_5-Zustand durch Einstrahlung der Linie $1 s_5 - 2 p_9$ (6402 ÅE.) in den $2 p_9$-Zustand übergehen, aus dem es allerdings unter Ausstrahlung der gleichen Wellenlänge wieder nach s_5 zurückkehren kann und so zum Aussterben der $1 s_5$-Zustände nicht beiträgt. Außer diesem reinen Resonanzvorgang ist es aber auch möglich, daß der $2 p_9$-Zustand durch Stöße, sowohl erster wie auch zweiter Art, in die benachbarten $2 p_i$-Zustände übergehen kann, von denen aus Übergänge nach den nicht metastabilen Termen $1 s_2$ und $1 s_4$ und damit nach dem Grundzustand möglich sind. (Daß Einstrahlung die Lebensdauer tatsächlich verkürzt, wird durch einen im § 7 mitgeteilten Versuch bewiesen.)

Die verschiedenen Ursachen treten bei Variation des Druckes verschieden stark in Erscheinung. Haben wir ein sehr reines Gas, so werden Stöße zweiter Art nur durch Diffusion nach der Wand bedingt sein. Dieser Effekt wird also mit wachsendem Druck stark abnehmen und wird außerdem stark von den Gefäßdimensionen abhängig sein. Umgekehrt werden *die* Ursachen, bei denen Stöße erster Art eine Rolle spielen, mit wachsendem Druck zunehmen und werden schon bei verhältnismäßig kleinen Drucken den Diffusionseffekt überwiegen.

Ebenso werden beide Ursachen eine Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer ergeben. Da der Diffusionskoeffizient mit wachsender Temperatur zunimmt, wird hierdurch die Lebensdauer *herabgesetzt*. Für die Stöße erster Art kommt die Temperaturabhängigkeit in zweierlei Weise in Betracht: erstens wird die mittlere kinetische Energie der Atome mit wachsender Temperatur steigen und somit eine immer größere Anzahl von Atomen zur Überführung eines metastabilen Zustandes in einen benachbarten, nicht metastabilen, befähigt sein; zweitens ist bei gleichem Druck die Stoßzahl umgekehrt proportional $\sqrt{T}$, bei konstantem Volumen direkt proportional $\sqrt{T}$. Je nach der Durchführung des Experimentes tritt die Temperaturänderung also verschieden in Erscheinung. Bei tiefen Temperaturen, wo $^3/_2\,kT$ viel kleiner als die Termdifferenz $1s_5 - 1s_4$ und $1s_3 - 1s_2$ ist, werden die Stöße erster Art gegen den Diffusionseffekt zurücktreten. In der Tat findet auch Dorgelo bei der Temperatur der flüssigen Luft Lebensdauern, die beträchtlich größer sind, als die bei gewöhnlicher Temperatur gemessenen. Umgekehrt ergeben sich bei höheren Temperaturen kleinere Lebensdauern. Das gleiche Verhalten konnten auch wir mit der hier beschriebenen Anordnung konstatieren.

Bei unseren Versuchen haben wir zunächst den Hauptwert auf die Ermittlung der *Druckabhängigkeit* der Lebensdauer der einzelnen metastabilen Zustände gelegt, wobei zuerst *Neon* und *Argon* eingehend untersucht wurden. Die Angaben über die allgemeine Versuchsanordnung, die schon oben gemacht wurden, sind noch durch die genaueren Daten des Absorptionsrohres und der verwendeten Gase zu vervollständigen. Das Absorptionsrohr, das die in Fig. 1 skizzierte Form besaß, hatte eine lichte Weite von 3,6 cm, der für die Absorption in Betracht kommende Teil des Rohres hatte eine Länge von 12 cm; die Enden des Rohres waren abgeschliffen und durch Glasplatten mit Siegellackkittung abgeschlossen. Die Elektroden bestanden aus Aluminium. Die verwendeten Gase wurden zuerst in einer Röhre durch Zerstäubung von Magnesiumelektroden weitgehend von N_2, H_2 und O_2 gereinigt und gelangten durch ein in flüssiger Luft gekühltes U-Rohr zum Absorptionsrohr. Dieses stand dauernd mit einem kleinen, *Caesium* enthaltenden Entladungsrohr in Verbindung, womit man die letzten Spuren Wasserstoff durch Glimmentladung in Caesiumdampf beseitigen konnte. Der Druck im Absorptionsgefäß wurde mit einem MacLeod, das durch ein U-Rohr in flüssiger Luft mit dem *A*-Rohr in Verbindung stand, gemessen. Das Neongas enthielt als Verunreinigung 0,5 °/₀ Helium.[1])

Ausgehend von einem höchsten Druck, bei dem die Entladung das Absorptionsrohr noch einigermaßen gleichmäßig erfüllte, wurde bei immer kleineren Drucken für jeden Druck eine vollständige Aufnahmereihe bei variabler Schonzeit durchgeführt, wie sie oben skizziert wurde. Die vollständige Auswertung der Aufnahmen war bei dem weitläufigen, zeitraubenden Photometrierverfahren bis jetzt nicht für alle Spektrallinien möglich. Bei je zwei Aufnahmen von Neon und Argon wurden für eine Reihe von Spektrallinien Lebensdauerkurven ermittelt, der Gang der Lebensdauer mit dem Druck wurde aber bei Neon bisher nur für die Linie 6402 $(1s_5 - 2p_9)$, bei Argon für 7635 $(1s_5 - 2p_6)$ und 7067 $(1s_5 - 2p_3)$ bestimmt. Die erhaltenen Resultate stellen wir nun der Reihe nach zusammen.

a) Neon

Zwei Aufnahmen, Ne 34, $p = 2{,}15$ mm und Neon 35, $p = 1{,}42$ mm wurden dazu verwendet, um mit verschiedenen Linien die Halbwertszeit der Absorption zu bestimmen. Das Ergebnis dieser Bestimmungen ist in den folgenden Tabellen enthalten:

Tabelle 1

Halbwertszeiten, Neon $p = 2{,}15$ mm

Linie	6402	6143	6334	5944	6506	6096	6266
Komb.	$s_5\,p_9$	$s_5\,p_6$	$s_5\,p_8$	$s_5\,p_4$	$s_4\,p_8$	$s_4\,p_4$	$s_3\,p_5$
Halbwertszeit	5,6	3,6	3,0	2,8	1,8	1,8	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$ sec

---

[1]) Für die Überlassung der Gases sind wir der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Höllriegelskreuth bei München zu größtem Danke verpflichtet.

Tabelle 2

Halbwertszeiten, Neon $p = 1{,}42$ mm

Linie	6402	6143	6334	5944	6506	6096	6266
Komb.	$s_5 p_9$	$s_5 p_6$	$s_5 p_8$	$s_5 p_4$	$s_4 p_8$	$s_4 p_4$	$s_3 p_5$
Halbwertszeit	6,0	4,2	2,8	2,6	2,0	2,0	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$ sec

Was in diesen Tabellen sofort am meisten auffällt, ist *die Verschiedenheit der Halbwertszeiten*, die sich für den *gleichen* Grundzustand $1s_5$ mit *verschiedenen* Linien ergeben. Wir werden dies bei Argon in noch viel krasserer Weise wiederfinden. Dort werden wir auch auf die mögliche Deutung dieses Umstandes zu sprechen kommen. Fernerhin ist bemerkenswert, daß der nichtmetastabile Zustand s_4 eine Halbwertszeit besitzt, die der von s_3 gleichkommt. Es spricht dieser Umstand für die Richtigkeit der Annahme, daß das s_4-Niveau durch Stöße zweiter Art aus dem s_3-Niveau aufgefüllt wird.

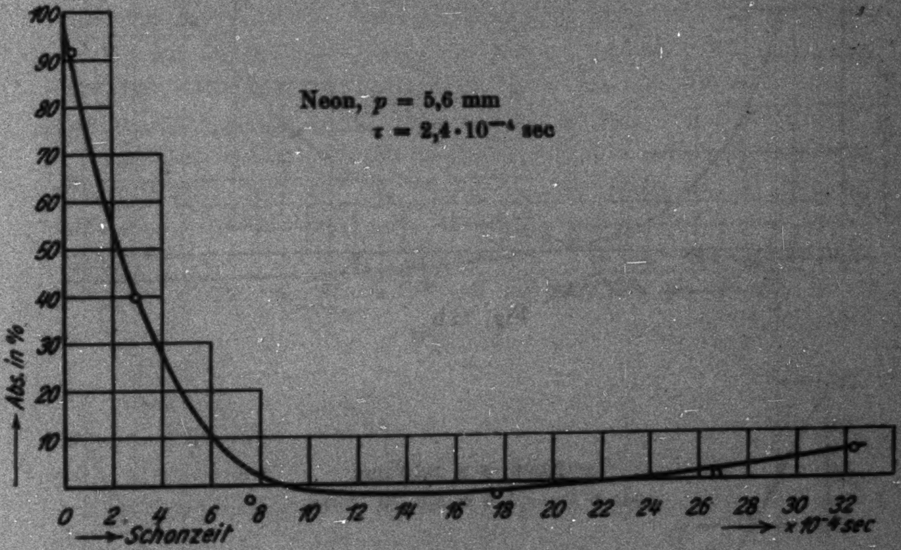
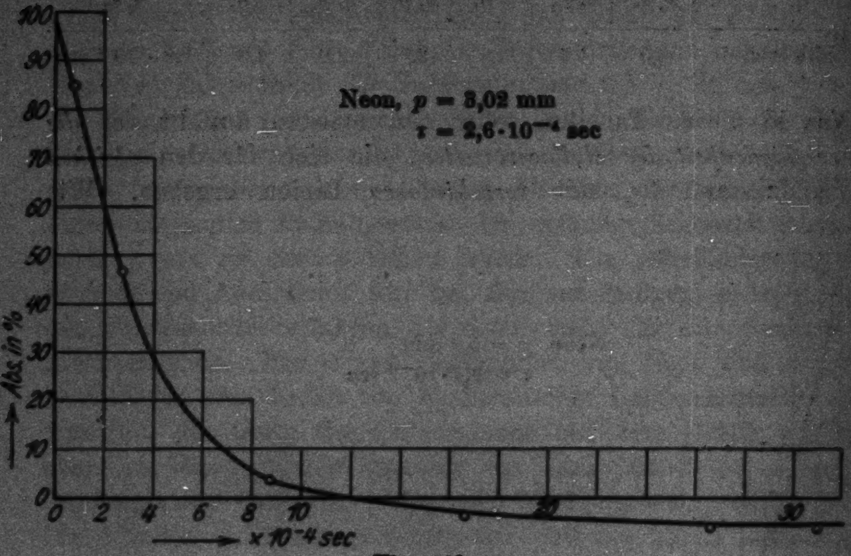


Fig. 12a

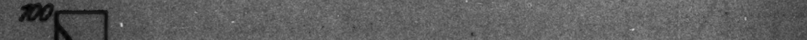
Mit der stärksten Linie 6402 wurde sodann eine Bestimmung der *Druckabhängigkeit der Lebensdauer* durchgeführt und zwar für sieben verschiedene Drucke.

Fig. 12a bis f geben ein Bild der erhaltenen Kurven, aus denen sich folgende Halbwertszeiten entnehmen lassen.



Neon, $p = 3{,}02$ mm
$\tau = 2{,}6 \cdot 10^{-4}$ sec

Fig. 12b



Neon, $p = 2{,}15$ mm
$\tau = 5{,}6 \cdot 10^{-4}$ sec

Fig. 12c

Tabelle 8

Halbwertszeiten in Funktion des Druckes für $\lambda = 6402$

Druck in mm Hg	0,24	0,50	1,02	1,42	2,15	3,02	5,6
Halbwertszeit in 10^{-6} sec . .	2,2	3,0	5,4	6,0	5,6	2,6	2,4

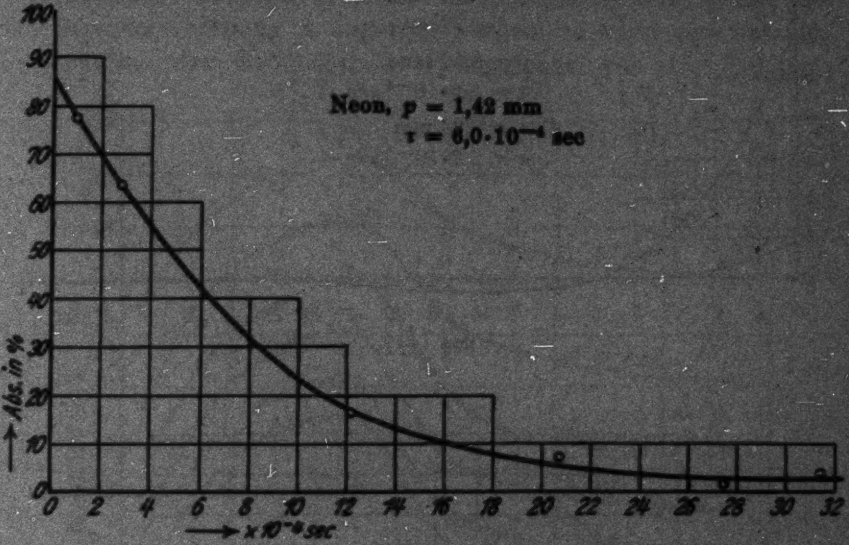


Fig. 12d

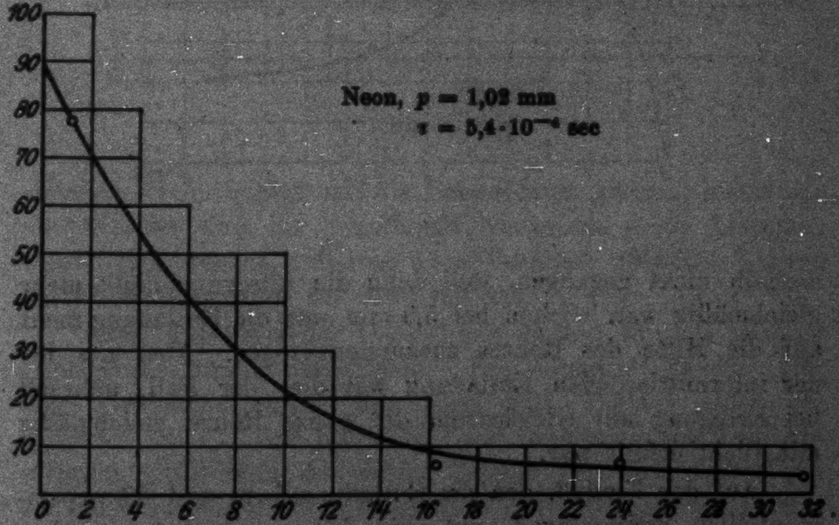


Fig. 12e

In Fig. 13 ist diese Abhängigkeit graphisch dargestellt. In der Nähe von 1,5 mm Druck ist ein Maximum der Lebensdauer zu konstatieren, das, wie wir unten sehen werden, aus der Zusammenwirkung von Diffusionseffekt und Stößen erster Art zu erwarten ist. Zu höheren Drucken als 6 mm sind wir deshalb nicht gegangen, weil dann die Anregung nicht mehr gleichmäßig war. Schon bei 5,5 mm war die Entladung mehr auf die Mitte des Rohres zusammengezogen. Aber nur bei der intermittierenden Entladung war dies der Fall, während bei Erregung mit Gleichstrom die ganze Röhre gleichmäßig mit Licht erfüllt war.

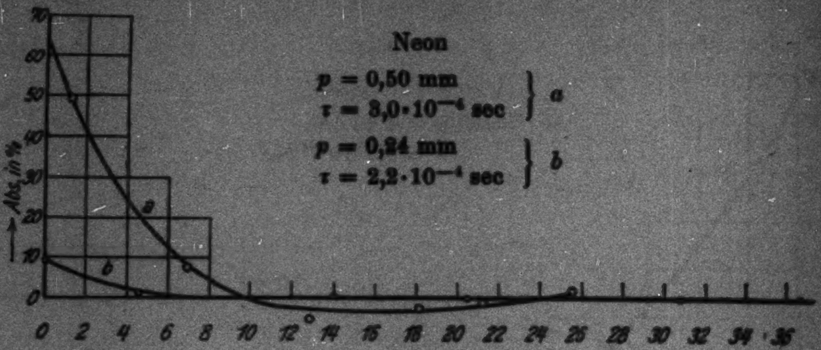


Fig. 12f

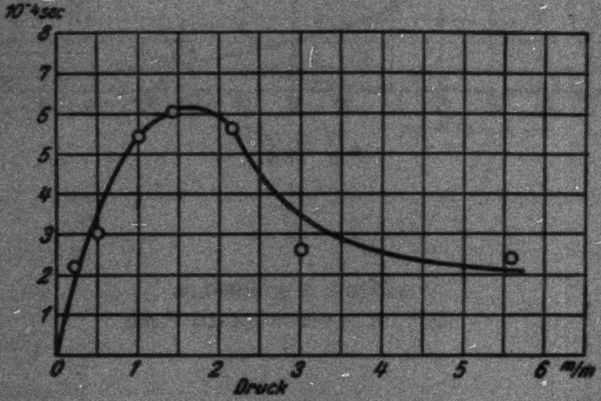


Fig. 13

Auf den Einfluß, den die Entladungsform und die experimentellen Bedingungen auf die Lebensdauerkurve haben können, kommen wir noch im § 8 zurück. **Dorgelo** und **Washington** haben in ihrer schon oben zitierten Arbeit ebenfalls die Abhängigkeit der relativen Absorption eines Zustandes bei variabler Tourenzahl untersucht. Ist *a* die Größe der Absorption, wenn die Röhren *E* und *A* gleichphasig, *b* die Größe der Absorption, wenn die Röhren *E* und *A* mit der Phasenverschiebung π angeregt werden, so kann man aus dem Verhalten der Größe b/a in Abhängigkeit von der Frequenz ebenfalls einen Schluß auf die Lebensdauer ziehen. Indem b/a als Ordinate und die jeweiligen Druckwerte p als Abszissen aufgetragen werden, erhalten diese Verfasser ebenfalls Kurven mit einem Maximum bei etwa 0,9 mm.

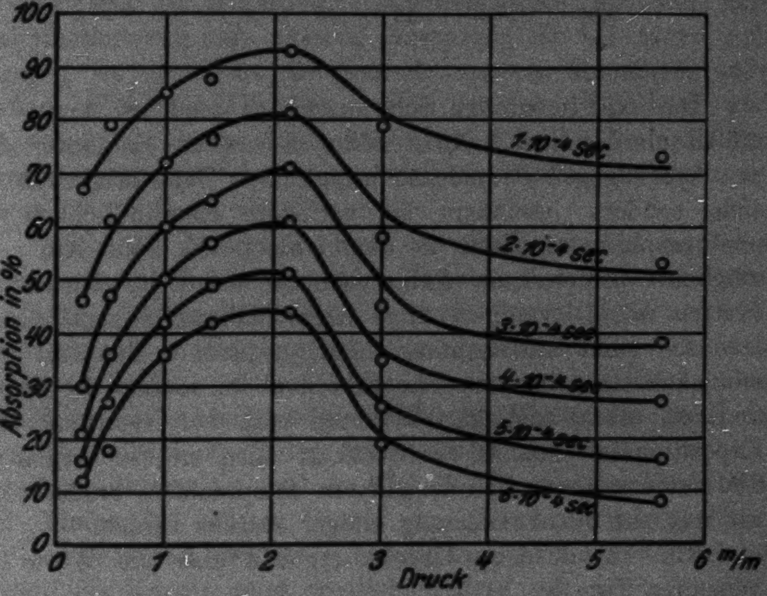


Fig. 14

Auch diese Art der Darstellung können wir aus unseren Lebensdauerkurven entnehmen. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der nach dem Verlauf einer bestimmten Zeit ($1 \cdot 10^{-4}$ bis $6 \cdot 10^{-4}$ sec) erhaltenen relativen Absorption. Wie man aus dieser Tabelle und noch besser aus der Kurvenschar der Fig. 14 ersehen kann, besitzen auch diese Kurven ein Maximum bei einem Druck von 1,5 bis 2 mm Hg.

Tabelle 4

Relative Absorption in Proz. nach Verlauf von $t \cdot 10^{-4}$ sec

t / Druck in mm	1	2	3	4	5	6
0,24	67	46	30	21	16	12
0,50	79	61	47	36	27	18
1,02	85	72	60	50	42	36
1,42	88	76	65	57	49	42
2,15	98	81	71	61	51	44
3,02	79	58	45	35	26	19
5,60	73	53	38	27	16	8

b) Argon

Die experimentellen Schwierigkeiten sind bei Argon viel größer als bei Neon. Nicht allein die größere Empfindlichkeit von Argon gegen Fremdgase bringt diese Schwierigkeiten mit sich, sondern besonders die geringere Empfindlichkeit der photographischen Platte in dem Gebiete bis 8500 ÅE. Um möglichst schleierfreie Aufnahmen zu erhalten, wurden die Platten mit Dicyanin A ohne Ammoniakzusatz sensibilisiert. Dadurch sinkt die Empfindlichkeit gegenüber den mit Ammoniakzusatz gebadeten Platten erheblich, so daß die Expositionszeit stark ansteigt. Während man bei Neon mit einer Expositionszeit von 40 sec auskam, stieg sie bei Argon auf 6 Minuten. Diesen Schwierigkeiten entsprechend beschränkten wir uns auf die Auswertung einiger starker Linien.

Für verschiedene Drucke ergeben sich die Werte der folgenden Tabelle.

Tabelle 5

Argon. Halbwertszeiten in sec

Linie	Druck in mm Hg 0,24	0,48	0,66	0,84
6965 ($s_5\, p_2$)	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	$5{,}4 \cdot 10^{-4}$	$12{,}4 \cdot 10^{-4}$	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$
7067 ($s_5\, p_3$)	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$12{,}5 \cdot 10^{-4}$	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$
7635 ($s_5\, p_6$)	$20{,}0 \cdot 10^{-4}$	$25{,}0 \cdot 10^{-4}$	$35{,}6 \cdot 10^{-4}$	$25{,}0 \cdot 10^{-4}$
7383 ($s_4\, p_3$)	$1 \cdot 10^{-4}$	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$	—	$0{,}6 \cdot 10^{-4}$

Von einer graphischen Darstellung der Druckabhängigkeit können wir absehen, da zu wenig Meßpunkte vorhanden sind. Immerhin folgt, wie man aus der Tabelle ersehen kann, aus allen Linien mit dem unteren Term s_5 ein Maximum der

Halbwertszeit bei ungefähr 0,66 mm Druck, aber, im Gegensatz zu Neon, ist der Abfall gegen kleine Drucke nicht steil. Diese Fragen sollen durch eine schon begonnene Fortführung dieser Versuche auch bei anderen Gasen geklärt werden.

Ein Vergleich unserer Messungen mit denen von Dorgelo und Washington (vgl. Anm. S. 1015) ist nicht ohne weiteres möglich, da diese Verfasser ohne spektrale Zerlegung gearbeitet haben. Für Neon entnimmt man aus einer dort mitgeteilten Kurve (2,07 mm Druck) eine Halbwertszeit von $3{,}7 \cdot 10^{-3}$ sec, für Argon (0,11 mm Druck) $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ sec. Die Übereinstimmung mit unseren Messungen ist bei Argon gut, dagegen ist der Wert für Neon in unseren Messungen etwa fünfmal kleiner. Allerdings war das von Dorgelo und Washington verwendete Absorptionsrohr weiter (46 mm Durchmesser), aber damit läßt sich die Diskrepanz nicht erklären.

Schon bei der Besprechung der Meßergebnisse an Neon wiesen wir auf die merkwürdige Tatsache hin, daß sich verschiedene Halbwertszeiten des Absorptionsvermögens ergeben, wenn man zur Bestimmung der Lebensdauerkurven verschiedene Linien mit gleichem Grundterm heranzieht. Das Verhältnis der extremsten so erhaltenen Werte, das bei Neon etwa 2,5 beträgt, steigt bei Argon bis zu 5 an.

Zur Illustration sind in Fig. 15 die Meßergebnisse für drei Linien bei einem Druck von 0,84 mm wiedergegeben. Der entsprechend den experimentellen Schwierigkeiten glatte Verlauf der Kurven zeigt deutlich, daß es sich nicht etwa um Unregelmäßigkeiten der Messungen handeln kann. Ferner erkennt man das nahezu vollständige Zusammenfallen der Kurven für die beiden Linien 6965 und 7067. In Fig. 15a sind die Kurven in der Weise umgerechnet, daß der Wert der Absorption für die Schonzeit 0 gleich 100 gesetzt wurde. Hier tritt der verschiedene Abfall noch deutlicher vor Augen.

Dieses Resultat bleibt unverständlich, wenn man nur an die Absorption *unendlich schmaler* Linien in *unendlich dünner* Schicht denkt. In diesem Falle müßte, wie sich leicht zeigen läßt, das Verhältnis der gemessenen relativen Absorptionswerte (der prozentischen Absorptionsvermögen) zweier Linien des gleichen Endniveaus für jeden Zeitpunkt während der Abklingung konstant sein, da für die Absorption der Linien 7635 und 6965 (7067) die Anzahl der im s_5-Zustande befindlichen Atome maßgebend ist.

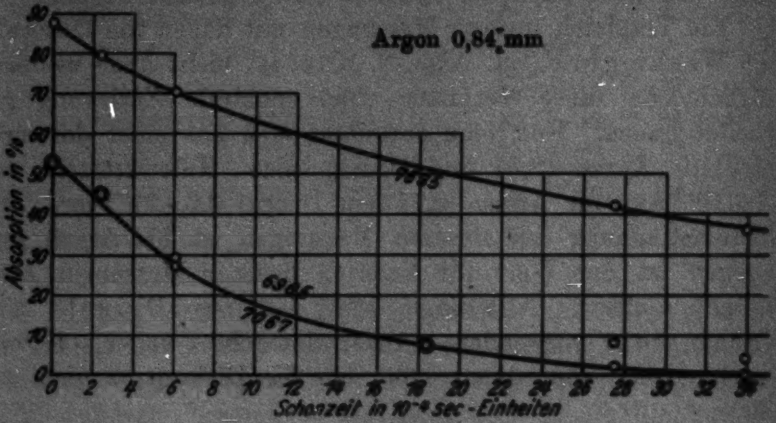


Fig. 15

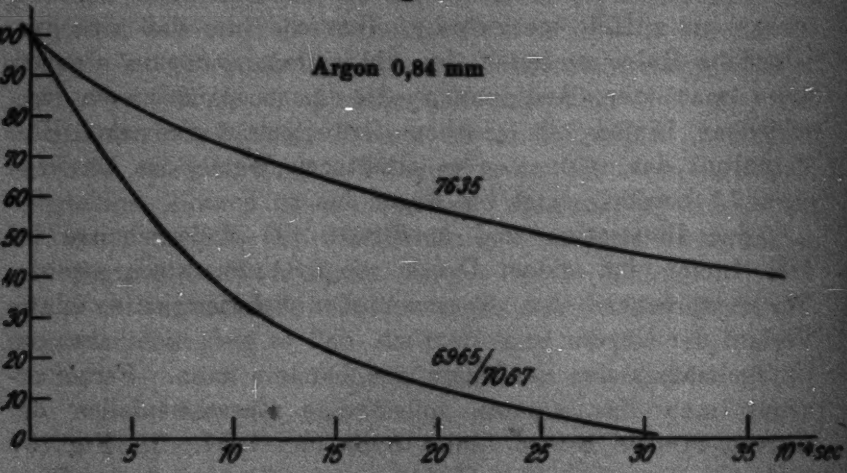


Fig. 15a

In Wirklichkeit ergibt aber das Experiment eine starke Änderung des Verhältnisses mit der Zeit, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Tabelle 6

$t \cdot 10^4$ sec	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
a_1/a_2	1,6	1,8	2,1	2,5	3,0	3,5	4,2	5,0	5,7	6,4	8,2

Da aber die Annahme unendlich schmaler Linien und dünner Schicht der Wirklichkeit nicht entspricht, so braucht das Ergebnis des Experimentes nicht zu überraschen.

Berücksichtigt man die endliche Linienbreite und die endliche Schichtdicke, so können sich die Verhältnisse bedeutend ändern und es fällt insbesondere die Halbwertszeit der *Absorption* nicht mit der Halbwertszeit der absorbierenden *Zentrenzahl* zusammen. Ob aber durch die Berücksichtigung dieser Umstände die großen Unterschiede der Halbwertszeiten der Absorption erklärt werden können, muß erst durch Experimente über die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Zentrenzahl (d. h. von der Schichtdicke) ermittelt werden.[1])

Erst mit Hilfe solcher Messungen wird man voraussichtlich die hier mitgeteilten Messungen der Abklingung der *Absorption* zur Berechnung der Abklingung der *Zahl angeregter Atome* anwenden können.

Für die Ermittlung der *Halbwertszeit* der *Lebensdauer* wird es genügen, die zur Schonzeit Null gehörige Absorption für zwei Rohrlängen l und $2l$ bei gleich starker Anregung zu bestimmen und dann mit der längeren Röhre die Abklingung der Absorption in der oben beschriebenen Weise zu ermitteln. Ist A_l das Absorptionsvermögen für die kürzere Röhre zur Schonzeit Null, so ist aus der mit der längeren Röhre gewonnenen Abklingungskurve der Absorption die zu dem Werte A_l gehörige Schonzeit als Halbwertszeit der Lebensdauer zu entnehmen.

Trotz der vermehrten Messungen wird diese Art der Bestimmung immer noch viel einfacher sein, als die Bestimmung der Abklingung der anomalen Dispersion, aus der man nach Ladenburg[2]) unmittelbar die Zentrenzahl bestimmen kann; denn es ist bei diesen Versuchen im allgemeinen eine stärkere elektrische Anregung erforderlich, wobei nach unseren Erfahrungen eine gute Definition des Zeitpunktes der Zündung verloren geht.

---

1) Für wertvolle Diskussionsbemerkungen in dieser Richtung sind wir Hrn. R. Ladenburg zu großem Danke verpflichtet.

2) R. Ladenburg, H. Kopfermann und A. Carst, Sitzungsber. der Preuß. Ak. d. Wiss. 20. S. 255. 1927.

§ 7. Einfluß der Strahlung auf die Lebensdauer

In § 1 war davon die Rede, daß außer den Stößen erster und zweiter Art auch Strahlung unter Umständen die Lebens-

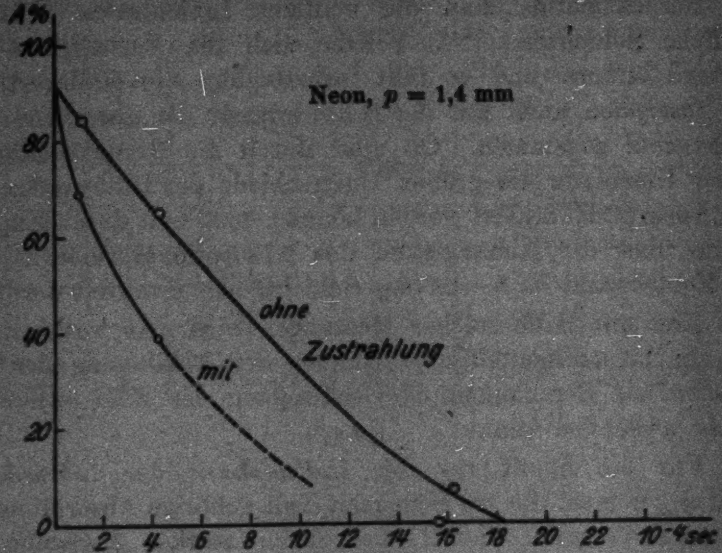


Fig. 16

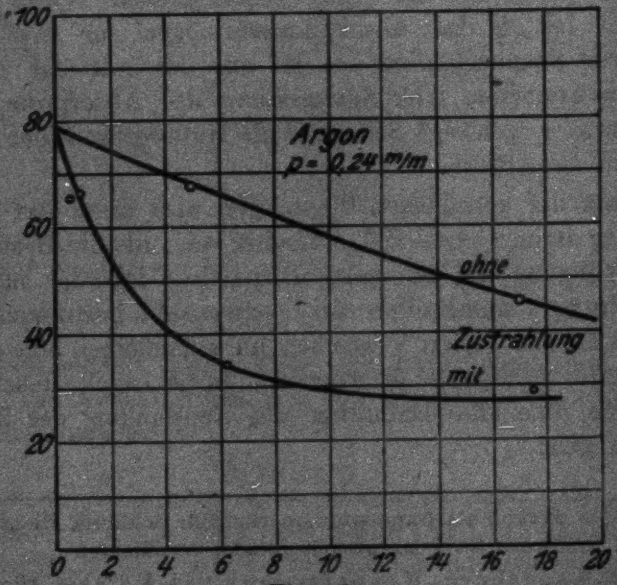


Fig. 17

dauer herabsetzen kann, indem durch Absorption ein metastabiler Zustand auf dem Wege der Fluoreszenz eventuell unter Mitwirkung von Stößen in den Nullzustand übergehen kann. Es wäre demnach zu erwarten, daß mit der hier benutzten Versuchsanordnung bei genügend starker seitlicher Einstrahlung in die Absorptionsröhre eine Veränderung der Lebensdauer zu beobachten wäre. In der Tat ließ sich dies durch eine Anordnung nachweisen, mit der der eine von uns die Resonanz in Argon nachweisen konnte.

Ein vielfach gewundenes Schlangenrohr umgab die Absorptionsröhre und wurde, mit Neon oder Argon gefüllt, durch einen Gleichstrom von etwa 30 mA. betrieben. Die übrige Anordnung war die gleiche, wie sie oben beschrieben wurde.

Bei drei verschiedenen Schonzeiten wurde nun die Größe der Absorption mit und ohne seitliche Einstrahlung gemessen und es ergab sich im Falle der Zustrahlung in der Tat ein steilerer Abfall, also kleinere Lebensdauer als im Falle ohne Zustrahlung. Zur Ermittlung des Absorptionswertes war bei diesen Messungen der reine Resonanzeffekt in Abzug zu bringen, deshalb mußten außer den üblichen Aufnahmen noch zwei weitere gemacht werden, bei der nur die Absorptionsröhre mit und ohne Zustrahlung wirkte.

Die Figg. 16 und 17 zeigen den Effekt für Neon und Argon.

Es ist klar, daß dieser Strahlungseffekt in jeder Neon- oder Argonröhre durch die Eigenstrahlung die Lebensdauer herabsetzen wird, er spielt aber selbstverständlich bei der hier verwendeten Absorptionsröhre gegenüber den Stößen erster und zweiter Art eine stark untergeordnete Rolle.

§ 8. Theoretische Betrachtungen über den Einfluß der Beobachtungsmethode auf die erhaltenen Resultate

Wie wir schon in § 6 hervorgehoben haben, hat es nur dann einen Sinn, von einer Lebensdauer angeregter Zustände zu sprechen, wenn die näheren Umstände angegeben werden, unter denen sich das Gas befindet. Für die Deutung der erhaltenen Resultate ist es aber auch unerläßlich, zu überlegen, ob bei gegebenen Gefäßdimensionen, Temperatur und Druck des Gases nicht auch schon eine *Änderung des optischen Strahlenganges* (z. B. Breite des durch die *A*-Röhre gesandten Bündels) die erhaltenen Ergebnisse beeinflussen kann. Man sieht ohne weiteres ein, daß, solange nur Stöße im durchstrahlten Gasraum eine Rolle spielen, eine solche Änderung nichts ausmachen kann. Anders ist es aber, wenn die Diffusion eine Rolle spielt.[1])

Denken wir uns zur Zeit $t = 0$ das Absorptionsrohr gleichmäßig mit angeregten Zuständen angefüllt und nehmen wir an, daß jeder Stoß auf die Wand das stoßende angeregte Atom in den Normalzustand überführt, so sehen wir ohne weiteres, daß die Dichte der angeregten Atome in den wandnahen Zonen rascher abklingen muß, als in dem der Zylinderachse nahen Gebiete. Würden wir also von der Emissionsröhre aus ein enges Strahlenbündel einmal durch eine wandnahe Zone, das andere Mal zentrisch durch das Rohr senden, so würden wir im ersten Fall eine raschere Abklingung der Absorption beobachten, als im zweiten Falle. Da wir mit endlichen Büschelbreiten arbeiten, deren Querschnitt durch die Öffnung des Spektrographen und die Brennweiten der für die Abbildung auf den Spalt verwendeten Objektive bedingt ist, so werden wir einen Mittelwert der Lebensdauer bestimmen, der beim Wegfall von Stößen erster Art, also bei tieferen Temperaturen, wesentlich durch den Diffusionskoeffizienten und die Versuchsanordnung bedingt ist.

Wir betrachten zunächst den Fall reiner Diffusion und erweitern dann das erhaltene Resultat für das gleichzeitige Auftreten von Stößen erster Art, sehen aber von der Möglichkeit der Auffüllung des betrachteten metastabilen Zustandes aus anderen zerfallenden Zuständen ab.

Das gegenüber dem Durchmesser $2a$ lange zylindrische Rohr sei zur Zeit $t = 0$ gleichmäßig mit angeregten Atomen eines bestimmten metastabilen Zustandes erfüllt, die Zahl n pro Volumeneinheit sei für diesen Zeitpunkt n_0. Für $r = a$ sei die Anzahl angeregter Atome dauernd Null, d. h. jeder Zusammenstoß eines angeregten Atoms mit der Wand führe zur Vernichtung des angeregten Zustandes. Gefragt ist nach der Anzahl N_t angeregter Atome, die nach dem Verlauf der

---

1) Den Einfluß der Diffusion betrachten schon **Dorgelo** und **Washington** (a. a. O.), aber ohne Berücksichtigung der Wirkungsweise der optischen Anordnung.

Zeit t in einem bestimmten Volumen des zylindrischen Rohres vorhanden ist. Würde die Anregung des Atoms nicht zugleich eine Vergrößerung der Wirkungssphäre bedeuten, so hätten wir das einfache Problem der Diffusion eines Gases in sich vor uns, wobei die angeregten Atome die Rolle der „rot angestrichenen Moleküle“ **Einsteins** spielen.

Die allgemeine Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \varkappa\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right) \tag{1}$$

geht bei Einführung von Polarkoordinaten r, φ und z und unter Berücksichtigung der Unabhängigkeit der Dichte n von z und φ über in

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \varkappa\left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\,\frac{\partial n}{\partial r}\right). \tag{1a}$$

Als Randbedingungen haben wir:

a) für $t = 0$ sei $n = n_0$ für alle $r < a$,
b) für beliebiges t sei $n = 0$ für $r = a$.

Die Lösung der Differentialgleichung gelingt durch den Ansatz 1) $n = n_0 \cdot e^{-mt} \cdot f(r)$, wo $f(r) = J_0\left(\sqrt{\frac{m}{k}}\, r\right)$ die **Besselsche** Funktion nullter Ordnung für das Argument $\left(\sqrt{\frac{m}{k}}\, r\right)$ ist.

Die Erfüllung der Randbedingung b) führt zur Bestimmung von m und man erhält als allgemeines Integral von (1a)

$$n = n_0 \sum_1^\infty A_\nu e^{-\frac{k x_\nu^2}{a^2} t} J_0\left(\frac{x_\nu}{a}\, r\right), \tag{2}$$

wo x_ν die Nullstellen der **Besselschen** Funktion J_0 bedeuten. Die Koeffizienten A_ν sind nun so zu wählen, daß die Randbedingung a) erfüllt wird, d. h. daß

$$\sum_1^\infty A_\nu J_0\left(\frac{x_\nu r}{a}\right) = 1.$$

---

1) Das entsprechende Wärmeleitungsproblem ist behandelt in **Riemann-Weber**, Partielle Differentialgleichungen II, 7. Aufl. S. 216. 1927 (Beitrag von **R. Fürth**).

Die Rechnung ergibt in der üblichen Weise für die Koeffizienten die Werte

$$A_\nu = \frac{2}{x_\nu \cdot J_1(x_\nu)},$$

so daß die endgültige Lösung von 1 lautet:

$$n = n_0 \sum_{1}^{\infty} \frac{2}{x_\nu \cdot J_1(x_\nu)} \cdot J_0\left(\frac{x_\nu}{a} r\right) e^{-\frac{k x_\nu^2}{a^2} t}. \tag{3}$$

Bei den Lebensdauermessungen verfährt man nun so, daß im allgemeinen das zylindrische Absorptionsrohr (Länge l) von einem nahezu zylindrischen, zum Rohr konzentrischen Strahlenbüschel durchstrahlt wird. Ist der Durchmesser des Strahlenbüschels $2b$, so kommen für die Absorption nur die in dem Volumen $\pi l b^2$ befindlichen angeregten Atome in Betracht, deren Zahl N sein möge. Aus (3) ergibt sich:

$$N = \int n\, d v = n_0 \pi l \sum \frac{2}{x_\nu \cdot J_1(x_\nu)} e^{-\frac{k x_\nu^2}{a^2} \cdot t} \int_0^b J_0\left(\frac{x_\nu}{a} r\right) r\, d r$$

oder

$$N = N_0 \sum \frac{a}{b} \frac{4}{x_\nu^2} \frac{J_1\left(x_\nu \frac{b}{a}\right)}{J_1(x_\nu)} e^{-\frac{k x_\nu^2}{a^2} \cdot t},$$

wenn wir $n_0 \cdot \pi b^2 \cdot l$ mit N_0 bezeichnen.

Nach dieser Beziehung wird in erster Näherung auch das Abklingen der Absorption bei den beschriebenen Lebensdauerversuchen zu berechnen sein, wenn die Diffusion die Stöße erster Art überragt, d. h. bei kleinen Drucken oder tiefen Temperaturen. Der *Charakter* der *Lebensdauerkurve* ist aber wesentlich durch das Verhältnis b/a bedingt.

Ist $b < a$, d. h. schicken wir ein *sehr enges* Bündel durch das Absorptionsrohr, so geht (4) über in

$$N = N_0 \sum \frac{2}{x_\nu} \frac{1}{J_1(x_\nu)} \cdot e^{-\frac{k x_\nu^2}{a^2} t}, \tag{4a}$$

da für kleine Argumente $J_1(x) = x/2$ zu setzen ist.

Einen anderen Extremfall erhalten wir, wenn das durch das Absorptionsrohr gesandte Bündel das Rohr *voll ausnützt*, wenn also $b = a$ wird. In diesem Falle erhalten wir aus (4a)

$$N = N_0 \sum \frac{4}{x_\nu^2} e^{-\frac{k x_\nu^2}{a^2} t}, \tag{4b}$$

In Fig. 16 sind die Funktionen (4a) und (4b) graphisch dargestellt (Kurve I und II) und man erkennt den wesentlich verschiedenen Verlauf. Die zwischen den Extremen liegende Kurve entspricht den Verhältnissen, wie wir sie in der vorliegenden Arbeit hatten, $a = 1{,}8$ cm, $b = 0{,}5$ cm. Als Diffusionskonstante ist in allen Kurven die gaskinetische für *unangeregtes* Neon von 0,5 mm Druck verwendet.

Dorgelo und Washington haben ihre Resultate bei Neon durch die Beziehung (4b) darzustellen versucht, doch ist aus der Arbeit nicht ersichtlich, ob bei ihrer Anordnung die Bedingung $a = b$ erfüllt ist.

Um die Abhängigkeit der Lebensdauer vom Druck des Gases zum Ausdruck bringen zu können, müssen wir die Diffusionskonstante als Funktion des Druckes kennen. Setzen wir für k den gaskinetischen Wert an, der sich aus der inneren Reibung und der Dichte des Gases ergibt, so erhalten wir für 0° C

$$k = \frac{\eta_0}{\varrho_0} \cdot \frac{p_0}{p} = k_1/p,$$

wo k_1 der Diffusionskoeffizient für 1 mm Druck ist.

Wäre also die Diffusion die einzige Ursache für die endliche Lebensdauer der metastabilen Zustände, so hätten wir mit wachsendem Druck eine größere Halbwertszeit zu erwarten. In Wirklichkeit beobachten wir aber bei Neon ein Maximum bei etwa 1,5 mm. Es muß also eine weitere Ursache für die endliche Lebensdauer hinzukommen, die mit dem Drucke anwächst. Diese Ursache haben wir aber nach der Ansicht von Franck und Joffé in den Stößen erster Art zu erblicken, die nach der auf S. 1026 erörterten Weise auf die metastabilen Zustände zerstörend wirken können.

Für die Wirkung dieser Stöße gilt der Anatz

$$dN = -\alpha N \cdot Z \cdot dt, \quad \text{also} \quad N = N_0 e^{-\alpha Z \cdot t},$$

wo Z die Stoßzahl und α ein Ausbeutefaktor ist, der angibt, welcher Teil der Stöße überhaupt wirksam ist.

Wirken Diffusion und Stöße erster Art gleichzeitig, so erfolgt das Abklingen in dem betrachteten Volumen $\pi l b^2$ nach der Beziehung

$$N = N_0 \sum \frac{a}{b} \frac{4}{x_\nu^2} \frac{J_1\left(x_\nu \frac{b}{a}\right)}{J_1(x_\nu)} e^{-\left(\frac{k x_\nu^2}{a^2} + \alpha Z\right) t}.$$

Setzen wir $Z = Z_1 p$, wo Z_1 die Stoßzahl bei 1 mm Druck ist, so kommt unter Benutzung der Diffusionskonstanten k_1 für 1 mm Druck:

$$N = N_0 \sum \frac{a}{b} \frac{4}{x_\nu^2} \frac{J_1\left(x_\nu \frac{b}{a}\right)}{J_1(x_\nu)} e^{-\left(\frac{x_\nu^2}{a^2} \frac{k_1}{p} + a Z_1 \cdot p\right) \cdot t} . \tag{5}$$

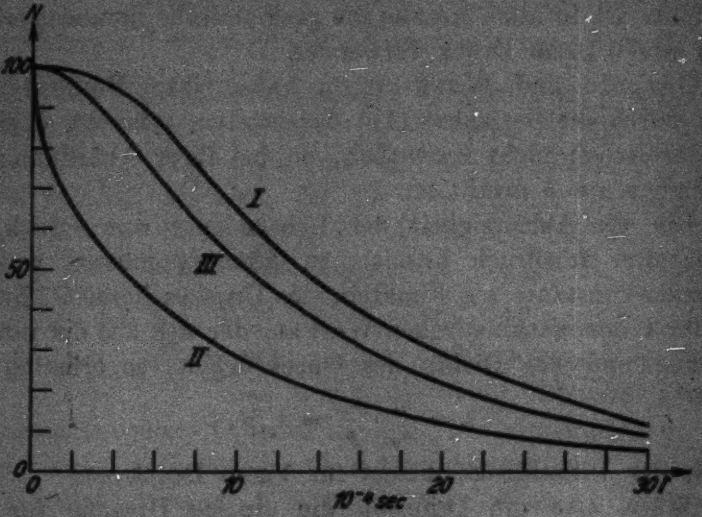


Fig. 18

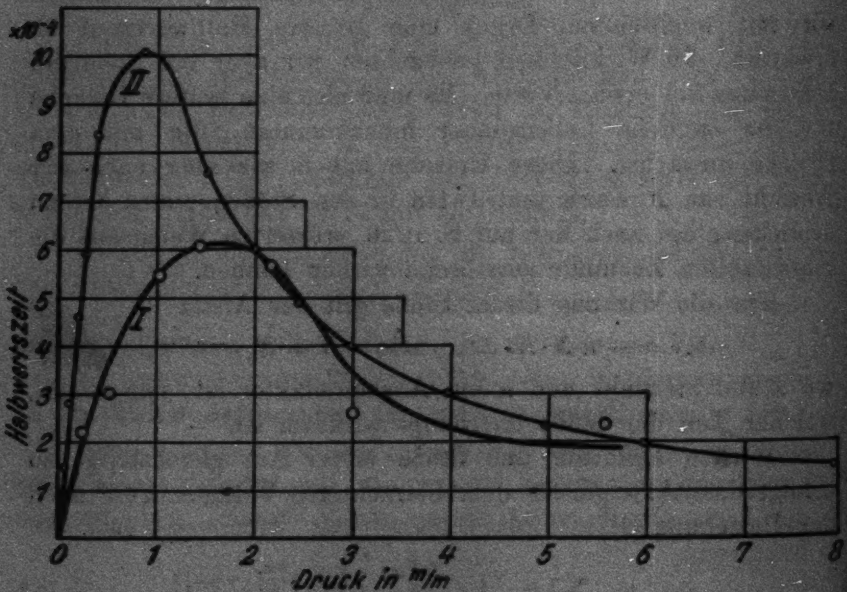


Fig. 19

Die von uns bei verschiedenen Schonzeiten gefundenen Absorptionswerte werden in erster Näherung (solange die Zahl der angeregten Atome klein ist) durch eine entsprechende Formel darzustellen sein, in der N und N_0 durch die Werte A und A_0 der relativen Absorptionen zur Zeit t bzw. $t = 0$ ersetzt werden.

Wir können aus der Formel (5) auch bei gegebenem k_1 und Z_1 für jeden Druck die Halbwertszeit ermitteln und so die Abhängigkeit vom Druck finden. Dies führt in der Tat zu einem der Beobachtung wenigstens qualitativ entsprechenden Resultat. In Fig. 18 ist die Kurve I nach Formel (5) mit der gaskinetischen Diffusionskonstanten ($k_1 = 250$ CGS.) und einem Wert von α, der aus einer Aufnahme bei 5,6 mm berechnet wurde ($= 1{,}46 \cdot 10^{-4}$), dargestellt. Das Maximum dieser Kurve liegt bei einem Druck von 1 mm. Die experimentell mit der Linie 6402 gewonnene Kurve II hat ein Maximum bei 1 bis 2 mm, das aber viel tiefer liegt.

Eine quantitative Übereinstimmung zwischen Experiment und den Überlegungen dieses Paragraphen ist auch nicht zu erwarten, da die Randbedingung a) im Versuch sicher nicht in der Weise erfüllt ist, wie oben angenommen wurde, besonders nicht bei hohen Drucken. Ferner ist es nicht ausgeschlossen, daß bei unseren Versuchen trotz größter Sorgfalt und dauernder Reinigung mit der Cäsiumglimmentladung doch noch Fremdgas mitwirkte.

Würde das die Absorptionsröhre durchsetzende Strahlenbündel nicht konzentrisch zum Rohr sein, sondern in einer wandnahen Zone hindurchgehen, so würde das Maximum stark herabgedrückt und käme bei der Annahme der Formel (4b) sogar *unter* das beobachtete zu liegen.

Eine Untersuchung der einzelnen hier besprochenen Faktoren ist geplant und es scheint nicht ausgeschlossen, daß man durch solche Untersuchungen den Diffusionskoeffizienten angeregter Atome ermitteln kann. Vor allem aber erheischt die am Ende des vorigen Paragraphen besprochene Vieldeutigkeit der Lebensdauer eines angeregten Zustandes eine bindende Erklärung.

Zusammenfassung

Es wird eine Übersicht über die verschiedenen bisher verwendeten Methoden zur Bestimmung der Lebensdauer angeregter Atomzustände gegeben und eine neue Anordnung zur Ermittlung ihrer Abklingung beschrieben.

Resultate für Neon und Argon werden mitgeteilt. Die größte Halbwertszeit beträgt für den s_5-Zustand bei Neon etwa $7 \cdot 10^{-4}$ Sek., bei Argon $3 \cdot 10^{-3}$ Sek.

Die Druckabhängigkeit der Lebensdauer wird untersucht und es ergibt sich bei Neon ein Maximum bei 1,5 bis 2 mm Hg.

Die Halbwertszeit des Absorptionsvermögens ergibt sich verschieden groß bei Verwendung verschiedener Linien gleichen Endterms. Deutungsmöglichkeiten dieses Befundes werden besprochen.

Es wird experimentell festgestellt, daß starke Zustrahlung ein rascheres Abklingen eines metastabilen Zustandes bewirkt.

Frankfurt a. M., Phys. Inst. d. Univ., Oktober 1927.

(Eingegangen 7. November 1927)

4. *Über die Emission der Phosphore II.*[1] *Umwandlung der Teilbanden im Samariumsulfidspektrum*[2];

von Rudolf und Henriette Tomaschek

(Hierzu Tafel XXV)

Wie die genauere Untersuchung der Sulfidspektren in Teil I gezeigt hat, sind die Teilbanden des Samariumsulfidspektrums in verschiedenem Grundmaterial, abgesehen von der spektralen Verschiebung, zwar in großen Zügen ähnlich, zeigen z. B. durchweg Dublettcharakter, in den Einzelheiten lassen sich aber deutliche Abweichungen erkennen, sei es in der relativen Intensität der Unterbanden, sei es im Fehlen oder Neuauftauchen solcher überhaupt, wie Fig. 1, S. 347 in Teil I zeigt. Hierdurch ist eine eindeutige Zuordnung der Linien des Spektrums in einem Grundmaterial zu denen im anderen Grundmaterial manchmal sehr erschwert. Abgesehen hiervon ist die Frage von Interesse, wie sich diese oft recht verschieden aufgebauten Teilgruppen voneinander ableiten, was am besten zu studieren wäre, wenn man eine Teilgruppe des Sm-Spektrums in einem gewissen Grundmaterial kontinuierlich in die entsprechende Teilgruppe in einem andern Grundmaterial überführen könnte. Dieses Ziel ließ sich nun tatsächlich durch Mischphosphore erreichen. Nach mannigfachen Versuchen mit Mischungen von Oxyden, Fluoriden und Sulfiden, teils untereinander, teils mit Sulfid, erwies sich CaS + SrS in seinen Eigenschaften am günstigsten.

13. *Herstellung der Sulfidmischphosphore.* — Die Bereitung der Phosphore erfolgte, wie in Teil I, aus CaO bzw. $SrCO_3 + S$; die „Sulfide“ enthalten also noch sehr große Mengen Sulfat,

---

[1] Teil I: Ann. der Phys. 84. S. 329. 1927. Die Numerierung der Abschnitte und Figuren ist im vorliegenden fortgesetzt.

[2] Teilweise vorgetragen am 30. 1. 1927 auf der Gauvereinstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Frankfurt a. M.

das aber nach Abschnitt 4 (Teil I) nicht stört. Es schien nicht ratsam, die Carbonate vorher zu mischen, da dann die Verteilung der Sulfide auf Ca und Sr — und nur auf die Sulfide kommt es an, da der Sulfatgehalt unwirksam ist, — nicht ohne weiteres ableitbar schien. Es wurden daher zunächst die einfachen samariumfreien „Sulfide“ dargestellt und diese dann in dem gewünschten Verhältnis gemischt. Wie sich später zeigte, dürfte dieses Verfahren wesentlich dazu beigetragen haben, die Einzelheiten der Mischzentrenbildung aufzudecken. Dem Gemisch wurde das Sm in Mengen von 0,0004 g/g-Mischung und ferner 0,01 g K_2SO_4 g/g-Mischung, sowie eine Spur Schwefel zugefügt, sehr gut verrieben und 15 Minuten bei heller Gelbglut im Hempelofen geglüht. Der Sulfidgehalt der so gewonnenen „Sulfide“ aus der Gewichtsänderung des Oxyds bzw. Carbonats berechnet, stand im allgemeinen in Übereinstimmung mit der Formel $4\,CaO + 4\,S = 3\,CaS + CaSO_4$. Der Einfluß einer selbst größeren Abweichung hiervon auf das Mischungsverhältnis ist, sofern sie nur für beide Erdalkalisulfide in gleichem Maße statthat, nur sehr gering. In den folgenden Angaben ist stets auf den nach obiger Formel berechneten Sulfidgehalt umgerechnet und das prozentische Verhältnis der Molekülzahlen angegeben.

14. *Die Beobachtungen bei Zimmertemperatur.* — a) Methode. Die Untersuchung bei Zimmertemperatur erfolgte während Erregung durch ein VUV-Filter mit einer wassergekühlten Eisenbogenlampe, deren Licht durch einen Quarzkondensor auf den hinter einer Quarzplatte befindlichen Phosphor konzentriert wurde. Zur spektralen Beobachtung diente ein selbstgefertigter Spektralapparat, bestehend aus einem großen Flintglasprisma von etwa 12 cm Seitenlänge und 8 cm Höhe.[1] Die Beobachtung und Festlegung der Linien erfolgte mit einem Okularmikrometer. Die Werte zeigten keine merkliche über 0,5 Å gehende Abweichungen. Meist war die Übereinstimmung besser.[2]

---

[1] Für die Überlassung eines sehr lichtstarken großen Zeiss-Tessars sei Hrn. Dr. E. Hochheim (Heidelberg) bestens gedankt.

[2] Infolge der Breite der Linien von etwa 10 Å ist auch eine genauere Festlegung ohne Kenntnis der Helligkeitsverteilung in den Linien, die sich okular nicht ganz sicherstellen läßt, nur schwer möglich. Innerhalb von 0,5 Å dürften aber die angegebenen Werte, wenigstens relativ,

Eine weitere Unsicherheit entsteht durch die nicht ganz exakte Definiertheit der Mischungen einerseits, da neben Sulfat noch andere Schwefelverbindungen entstehen, und andererseits, da es nicht sicher ist, ob nicht zwischen den Sulfaten und Sulfiden der gemischten Grundmaterialien beim Glühen noch Umsetzungen stattfinden, die den Sulfidgehalt des einen Erdalkalis auf Kosten des anderen vermehren. Wie der Verlauf der Kurven zeigt (vgl. z. B. Fig. 4), scheint aber eine Störung von dieser Seite nicht in wesentlichem Maße vorgelegen zu haben.

b) **Ergebnisse.** Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 4 zusammengestellt. Diese zeigt die Verschiebung der Wellenlängen der einzelnen Hauptlinien: CaS/SrS: 6057/6034; 6008/5993; 5697/5679; 5657/5642 Å mit wechselndem Gehalt an SrS. Die Maxima der Intensität verschieben sich kontinuierlich und zwar sind zwei Zweige zu unterscheiden. Betrachten wir die linken Zweige, so sieht man, daß die Wanderung zunächst sehr gering ist und nach stärkerer Umbiegung in der Nähe von 25 Proz.[1]) SrS mit nur geringer Krümmung, wie es scheint, auch mit einem Wendepunkt bei etwa 50—60 Proz. SrS weiterläuft. Einen ähnlichen, von SrS aus zu betrachtenden Verlauf zeigt die zweite Kurve, nur daß hier die Umbiegung erst bei etwa 45 Proz. CaS einzusetzen scheint und der Wendepunkt nur schwach ausgeprägt ist.

Es ist also offenbar, daß sich zwei ganz verschiedene Zentrenarten ausbilden können, von denen die eine von CaS, die andere von SrS ihren Ausgangspunkt nimmt.

15. *Ausbildung der zwei verschiedenen Mischtypen.* — I. Diese Ausbildung zweier verschiedener Typen ist nun nach der seinerzeit[2]) gewonnenen (in Abschnitt 21 des vorliegenden vertieften) Erkenntnis der Phosphoreszenzzentren als Anlagerungsverbindungen durchaus zu erwarten. An das Zentrum lagert sich mit Nebenvalenzkräften das Schwermetallsulfid an, und zwar,

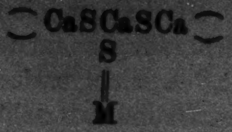
---

worauf es ja in dieser Untersuchung ankommt, sicher sein, und da die Gesamtverschiebung rund 20 Å beträgt, so ist diese Genauigkeit hinreichend.

[1]) Diese Umbiegung tritt auch in dem Gitterabstand der Mischphosphore auf, vgl. E. Rumpf, Ann. d. Phys. 84. S. 313. 1927.

[2]) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 585. 1924.

wie aus der Beeinflussung der Spektren zu schließen ist[1]), an das Erdalkaliatom:



$$\begin{array}{c}\smile\mathrm{CaSCaSCa}\smile\\ \mathrm{S}\\ \|\\ \mathrm{M}\end{array}$$

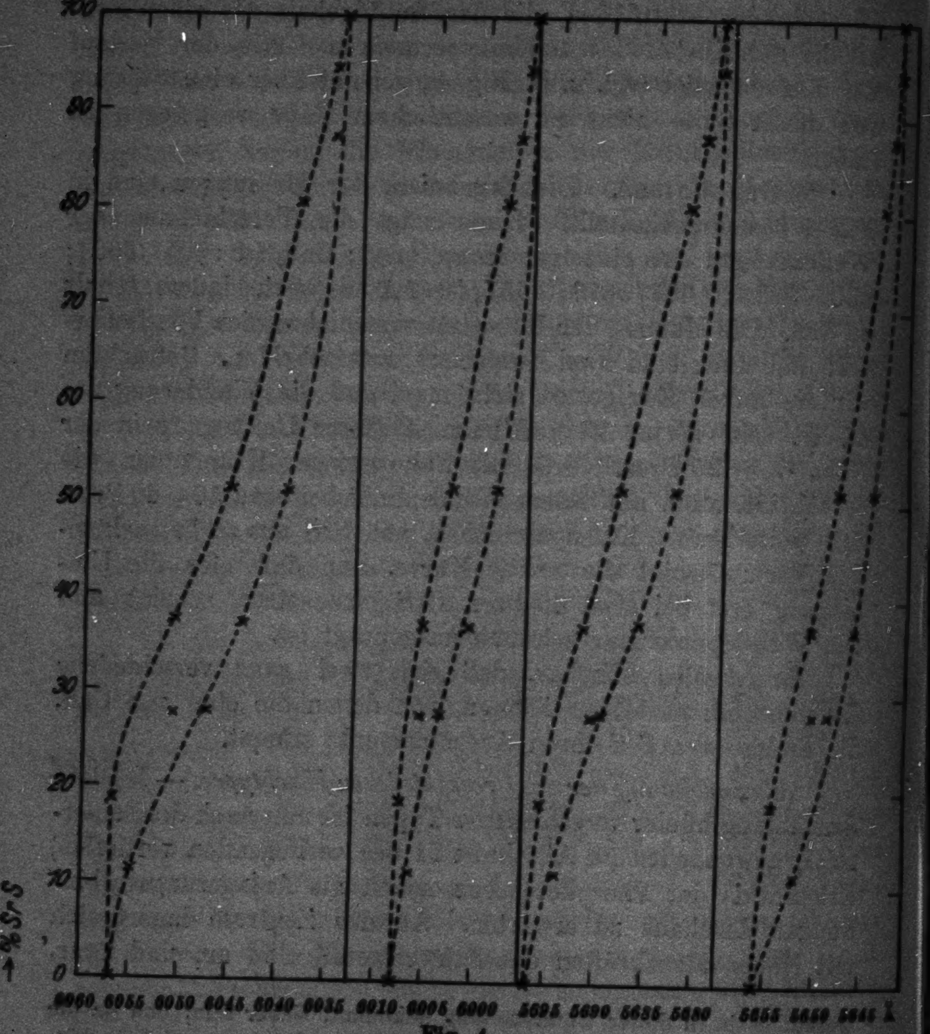
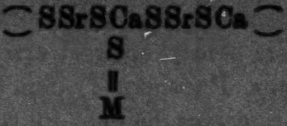


Fig. 4

In den Mischzentren werden mehrere Ca-Atome durch Sr ersetzt. Für die Beeinflussung der Spektren ist es offenbar wesentlich, in welcher Entfernung von der Anlagerungsstelle das geschieht und ein wie großer Anteil von Ca-Atomen schon ersetzt ist. Es sind aber bei gleicher Zusammensetzung eines Mischzentrums nach obigem Bild noch zwei Hauptmöglichkeiten der Anlagerung vorhanden, nämlich Anlagerung entweder an Ca oder Sr, z. B.

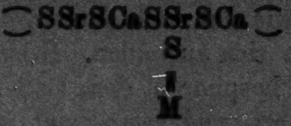
---

[1] R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 585. 1924.



$$\smile \mathrm{S\,Sr\,S}\underset{\substack{\mathrm{S}\\ \|\\ \mathrm{M}}}{\mathrm{Ca}}\mathrm{S\,Sr\,S\,Ca}\smile$$

CaS-Typus
I



$$\smile \mathrm{S\,Sr\,S\,Ca\,S}\underset{\substack{\mathrm{S}\\ |\\ \mathrm{M}}}{\mathrm{Sr}}\mathrm{S\,Ca}\smile$$

SrS-Typus
II

und dies ist gerade das, was durch das Auftreten der beiden Kurventypen angezeigt wird. Wenn die Bindung freier Schwermetallatome an *S* der Kette stattfinden würde, so könnten, wie leicht ersichtlich, nicht zwei so ganz verschiedene Reihen auftreten.[1] Es ist also das Vorhandensein von zwei Typen als eine weitere sehr wesentliche Stütze der früheren Anschauungen anzusehen.

II. Die vorstehenden Vermutungen werden wesentlich gestützt durch Präparationsversuche, von denen folgende erwähnt seien, da bei diesen Phosphoren — zunächst zufälligerweise — eine sehr vollständige Reihe der beiden Typen erhalten wurde. Es wurden vom Phosphor $(Ca_{63}Sr_{37}S_{100})Sm$[2] sieben verschiedene Proben hergestellt, und zwar wurde der Zusatz variiert, sowie aus Gründen, die aus dem folgenden verständlich werden, die Reihenfolge der Zugabe des Samariums und der Mischung des Grundmaterials. In Fig. 5 sind die Messungen der Maxima der Hauptlinien für folgende Phosphore angegeben:

a) ohne Zusatz; 15 Minuten helle Gelbglut,
b) „ „ „ „ „

---

[1] Bzw. es müßten, wenn man den Einfluß der durch 2 S-Atome vom Schwermetall entfernten Erdalkaliatome noch als groß annimmt, drei Reihen auftreten.

[2] Ich schließe mich hier der Bezeichnungsweise von Hrn. Travníček (Ann. d. Phys. 79. S. 252. 1926) an, wobei die Formel stets in der Form $(Ca_xSr_{100-x}S_{100})Sm$ geschrieben werden soll, da dies sofort die prozentische Zusammensetzung erkennen läßt.

c) + 0,002 g K_2SO_4 15 Minuten helle Gelbglut;
d) „ „ „ „
e) + K_2SO_4 zuerst CaS „ „ „
f) „ „ SrS „ „ „

Der 7. Phosphor war ebenfalls mit K_2SO_4 hergestellt und zeigte ziemlich guten CaS-Typus. Man sieht aus Fig. 5 deutlich, wie gut und ohne Zwischenstufe die zwei verschiedenen Typen sich ausbilden. Besonders bemerkenswert erscheint nun, daß Phosphor e) dem CaS-Typus, Phosphor f) dem SrS-Typus zugehört, und zwar zeigt jeder dieser beiden Phosphore den extremsten Wert für den betreffenden Typus. Diese Ausbildung entspricht vollkommen dem, was bei ihrer Präparation erwartet wurde. Bei Phosphor e) wurde zunächst dem reinen CaS die $Sm(NO_3)_3$-Lösung zugesetzt und verrieben und dann erst das SrS zugemischt und verrieben. Beim Auftropfen auf das CaS bildet nun die Sm-Lösung, wie man leicht an der Verfärbung erkennt, zum Teil Sm_2S_3, und es ist anzunehmen, daß sich dieses bereits mit an das CaS, namentlich beim Verreiben, durch Adsorption anlagert, wobei die Reste von Wasser, sowie der disperse Zustand des frisch entstehenden Sulfids günstig wirken. Es ist daher zu erwarten, daß bei nicht zu langem und zu hohem Glühen, wenn die Beweglichkeit der Moleküle in der Masse noch nicht sehr groß ist, in der Nähe der Sm_2S_3-Moleküle noch CaS-Moleküle im Überschuß sind, so daß sich nach den obigen Vorstellungen ein Phosphor vom CaS-Typus ausbilden wird. Dies ist auch

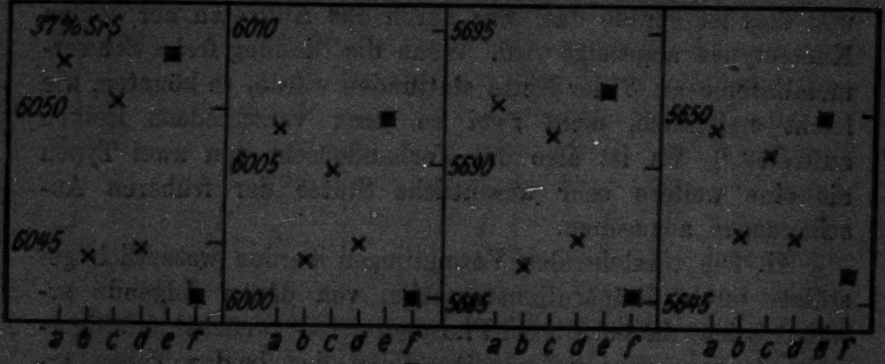


Fig. 5

tatsächlich, wie die Fig. 5 zeigt, der Fall. Das gleiche gilt für Phosphor f), der, in analoger Weise von SrS ausgehend, hergestellt wurde.[1]

Es ist aus diesem Grunde zu erwarten, daß bei vorheriger guter Mischung der Grundmaterialien überhaupt nicht die beiden Zweige auftraten. Tatsächlich fiel nun in Fig. 4 ein Phosphor auf, dessen Werte nicht in den Kurvenzug passen, und zwar der Phosphor mit 27,5 Proz. SrS. Dieser Phosphor war aber so hergestellt worden, daß CaO und SrCO$_3$ gut gemischt, Sm-Lösung zugesetzt und das Ganze mit S vermischt geglüht wurde, so daß die Sulfidbildung sowohl der Erdalkalien als auch des Samariums erst beim Glühen der Mischung erfolgte und das Sm Gelegenheit hatte, bei der hohen Temperatur und der unter diesen Bedingungen zweifellos viel größeren Durchmischung der Moleküle sich gleichmäßiger anzulagern. Vgl. dazu Abschn. 21, I.

16. *Die Beobachtungen bei tiefen Temperaturen.* — Um die Einzelheiten der Veränderung der Spektren in den Mischphosphoren näher zu studieren, wurden Beobachtungen bei der Temperatur der flüssigen Luft angestellt. Haben die Beobachtungen bei Zimmertemperatur den Vorteil, daß man leichter den mittleren Ort des Helligkeitsmaximums einschließlich der hier nicht zu vernachlässigenden Wirkung des kontinuierlichen Untergrundes feststellen kann, so gibt die größere Schärfe der Linien bei tiefen Temperaturen ein Mittel an die Hand, die Verteilung der verschiedenen möglichen Mischzentrensorten besser verfolgen zu können. Vor allem war die Frage mit besserer Aussicht lösbar, ob diskrete Sprünge in der Verschiebung der Spektren feststellbar sind, etwa entsprechend dem Auftreten definierter Verbindungsgruppen, oder ob die Verschiebung kontinuierlich erfolgt.

---

[1] Inwiefern nun bei den einzelnen Mischphosphoren die Verhältnisse beim Zutropfen der Sm-Lösung zu dem Gemenge der Grundmaterialien oder Diffusionsvorgänge bei dem Glühprozeß maßgebend waren, entzieht sich, da dieser Einfluß der Bereitungsweise erst später erkannt wurde, der Feststellung. Nach dem obigen ist aber zu erwarten, daß diese zufällig erhaltenen Typen wohl noch stets mehr oder weniger starke Beimischung des anderen Typus enthalten (vgl. hierzu auch Abschn. 17), so daß die beiden Zweige für die reinen Typen noch etwas mehr auseinander gehen dürften, als es in Fig. 4 zum Ausdruck kommt, etwa in der Weise wie die Phosphore e) und f) es darstellen.

a) **Methode.** Die Spektren wurden in derselben Weise, wie es in Teil I, Abschn. 8 beschrieben ist, erregt und photographisch aufgenommen.

b) **Ergebnisse.** Tafel XXV zeigt eine Auswahl der Spektren von Mischphosphoren, und zwar in etwa dreifacher Vergrößerung. Es sind nur die beiden Teilgruppen α_3 und α_5 abgebildet. Fig. 6 zeigt eine übersichtliche Zusammenstellung der aus zahlreichen Messungen erhaltenen Mittelwerte, und zwar wurden nach genauer Vermessung mit dem Komparator und nach Auswertung der Wellenlängen die Intensitätsverhältnisse — nach okularer Schätzung der Platten unter einer Lupe — graphisch aufgetragen.[1] Es sind wiederum nur die beiden Hauptteilgruppen α_3 und α_5 abgebildet. Die Teilgruppe α_4 zeigt sowohl zu große Verwaschenheit der Linien als auch nur sehr geringe Intensität, so daß sich dort wesentliche Genauigkeit nicht erzielen läßt. (Vgl. weiter Abschnitt 17.)

Innerhalb der Grenze von etwa 0,5 Å sind die Mittelwerte der Fig. 6 als sicher zu betrachten. Wo sich in der Figur unerwartete Abweichungen zeigten, wurden nochmals Messungen angestellt, so daß diese in der Figur als reell zu betrachten und nicht auf Meßfehler zurückzuführen sind. Die Spektren sämtlicher Mischphosphore sind vom Typus der *h*-Spektren (Abschn. 8), wie der Vergleich mit den in Fig. 6 ganz oben eingetragenen CaS-Spektren zeigt. Es ist dies auch zu erwarten, da sämtliche Phosphore bei heller Gelbglut und 15 Minuten lang geglüht wurden.

17. *Diskussion der Ergebnisse.* (Vgl. Taf. XXV und Fig. 6.) — Reines CaS zeigt je zwei einfache Linien. Nebenlinien die noch vorhanden sind, sind bei tiefer Temperatur so schwach, wenn die Spektren ebenso stark exponiert werden wie das

---

[1] Die Intensitätsangaben der Fig. 6 (angegeben durch die Höhe der Linien) sind nur innerhalb einer Teilgruppe vergleichbar. Bezüglich der absoluten Intensität ist schon aus Tafel XXV ersichtlich, daß α_3 bei allen Mischphosphoren etwa nur die halbe Intensität von α_5 hat (photographisch). Es ähneln die Mischphosphorspektren in dieser Beziehung also durchweg dem SrS-Spektrum, das denselben Charakter zeigt, während CaS keinen so großen Unterschied aufweist.

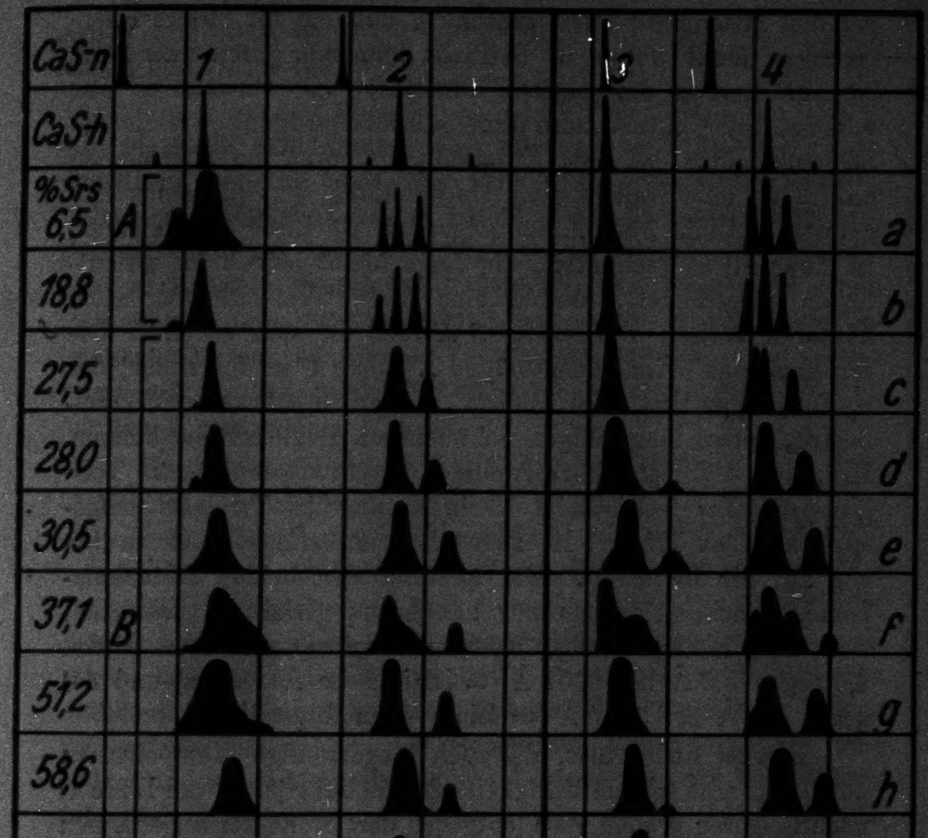


Fig. 6. CaSrSSm (etwas schematisch)

bei den Mischphosphoren geschah[1], daß sie für unsere Überlegungen nicht weiter in Betracht kommen. Bemerkenswert ist nun bereits der nächste Phosphor (*a*). Obwohl er nur 6,5 Proz. SrS[2]) enthält, also dieselbe Größenordnung, wie sie die Schmelzzusätze bei den Erdalkaliphosphoren im allgemeinen haben, ist eine vollkommene Umwandlung des Spektrums eingetreten. Linie 5687 Å (im folgenden als Linie 3 bezeichnet) ist zwar etwas verbreitert, die Lage bleibt jedoch im wesentlichen unverändert, obwohl eine kleine Verschiebung nach kürzeren Wellen von etwa 0,7 Å reell zu sein scheint. Die ihr homologe[3]) Komponente 6056 Å (Linie 1 im folgenden) der a_2-Teilgruppe hat aber, neben wesentlich stärkerer Verbreiterung, einen langwelligen schwächeren Begleiter bekommen. Hingegen sind die kürzerwelligen Komponenten *beider* Teilgruppen *ohne* wesentliche Verbreiterung in Tripletts aufgespalten. Das Triplett ist ziemlich symmetrisch, auch in bezug auf die Intensität. Der Abstand der beiden Seitenkomponenten scheint jedoch nur annähernd gleich zu sein, und zwar für die kürzerwellige Komponente etwas größer, im Mittel 4,0 gegen 5,2 Å bei 6007 Å (= Linie 2 im folgenden) und 4,0 gegen 4,2 Å bei 5657 Å (= Linie 4 im folgenden).

Hierbei findet also, da auch längerwellige Komponenten auftreten, eine Gesamthelligkeitsverschiebung (z. B. bei Linie 1) nach längeren Wellen statt (entgegen dem Sinne der allgemeinen Verschiebung bei steigendem SrS-Gehalt). Man sieht hieraus auch, daß die in Fig. 4 angedeutete Verschiebung des Phosphors 18,8 Proz. gegen längere Wellen, der ebenfalls denselben Typus zeigt, wie der betrachtete, wohl reell und nicht auf einen Fehler der Messung zurückzuführen ist. Der nächste bei tiefen Temperaturen untersuchte Phosphor (11,5 Proz. SrS, in Fig. 6 nicht aufgenommen) zeigt denselben Typus, nur daß die Seitenkomponenten schwächer ausgebildet sind, und die Hauptmaxima fallen, trotz des fast doppelt so großen SrS-

---

1) Die Exposition der Mischphosphore wurde nur so lange gewählt, daß die Schwärzung der Hauptlinien nicht zu stark wurde, um eine Struktur derselben nach Möglichkeit noch feststellen zu können.

2) Alle Prozentgehalte sind nach Abschnitt 13 berechnet.

3) Als *homolog* sollen im folgenden einander entsprechende Linien verschiedener Teilgruppen desselben Spektrums bezeichnet werden.

Gehalts wie bei Phosphor *a*, in ihrer Lage mit den Werten für reines CaS beinahe vollkommen zusammen. Selbst für den nun folgenden Phosphor mit 18,8 Proz. SrS (*b* der Fig. 6) ist die Lage der Hauptmaxima identisch mit der des reinen CaS und das SrS macht sich nur in der Aufspaltung bemerkbar, wobei die Schärfe der Linien dieses Phosphors sehr auffallend ist, was also auf eine recht einheitliche Zentrenbeschaffenheit schließen läßt. Die Triplette haben nicht genau die gleiche Lage wie bei Phosphor *a* und zwar ist, wie besondere Messungen zeigten, die Abweichung reell. Es scheint demnach mit steigendem SrS-Gehalt eine Veränderung der Aufspaltung einzutreten.

Der nächste Phosphor (*c*, 27,5 Proz.) zeigt nun einen vollkommen abweichenden Typus (im folgenden als Typus *B* bezeichnet, während der oben erwähnte *A* genannt sei), der von da an bis zu sehr hohen SrS-Gehalten konstant bleibt.[1] Der langwellige Begleiter von *Linie 1* verschwindet. Die *Linie 2* zeigt ein Dublett von einer stärkeren, ziemlich verwaschenen Hauptlinie und einen im Durchschnitt etwa 10 Å nach kürzeren Wellen gelegenen schärferen, schwächeren Begleiter. Einige Phosphore zeigen in der Hauptlinie dieses Dubletts eine Struktur, so daß sie ebenso wie Linie 4, bei der Aufspaltung deutlich beobachtet ist, doppelt sein dürfte. Die Linie 2 würde also auch hier eigentlich ein Triplett bilden, aber von ganz anderer sehr stark asymmetrischer Form als bei Typus *A*. Ein solches Triplett bildet auch die ihr homologe *Linie 4*, das ebenfalls eine starke Asymmetrie im Vergleich zu Typus *A* (man betrachte etwa Phosphor *c*) zeigt. Die Ausbildung dieser Asymetrie scheint allmählich mit steigendem SrS-Gehalt zu erfolgen und z. B. bei Phosphor *c* noch nicht ganz beendet zu sein. Die Linie 3 ist auch bei Typus *B* einfach.[1]

Betrachtet man die weiter gegen SrS zu gelegenen Phosphore, so sieht man eine allmähliche Verlagerung der Hauptmaxima, die jedoch nicht den einfachen Gang hat, wie ihn der

---

[1] Diese Linie, die bis zu sehr hohen SrS-Konzentrationen, wo sie schließlich aufgespalten wird, fast unverändert in ihrer Struktur bleibt, ist auch diejenige, welche dem *a*- und *b*-Spektrum des CaS gemeinsam ist, stellt also wohl eine Grundlinie des Sm_2S_3 in CaS dar.

Intensitätsschwerpunkt der ganzen Linie bei Zimmertemperatur (vgl. Fig. 4) besitzt. Vor allem ist auffallend, daß gewisse Phosphore z. B. sehr deutlich *f* und *i*, wohl auch *d*, *e* und *h*[1]) deutlich die Übereinanderlagerung zweier verschiedener Spektren zeigen. Bei *d*, *e* und *h* ist ein geringer Prozentsatz von Zentren da, die etwa dem des reinen SrS-Typus entsprechen. *f* scheint eine Mischung von *c* + etwa *h* zu sein (allerdings ist die Intensität bei 6000 recht schwach), *g* enthält wohl neben *d* auch etwas *h* (besonders an Linie 1 ersichtlich). *l* erscheint ebenfalls eine Zusammensetzung aus *h* und *c*. Die Koinzidenzen sind allerdings nicht ganz streng. Bemerkenswert ist Phosphor *n* von gleicher Zusammensetzung wie *g*; er ist aber sehr stark nach kürzeren Wellen verschoben; es ist dies ein Beispiel dafür, daß die in Fig. 4 in dem Intensitätsschwerpunkt sich zeigende Zweiheit der Typen auch in der Lage der einzelnen Linien ausgebildet ist. Dem Spektralaufbau nach unterscheiden sich aber diese beiden Mischreihen in diesem Mittelgebiet nicht (beide Typus *B*).

Man kann die Erscheinungen wohl so deuten: Es treten in diesem Mittelgebiet zwei Typen auf, entsprechend den aus Fig. 4 geschlossenen, deren Lage sich aber etwas verschiebt und zwar offenbar weniger, als es für Zimmertemperatur hervortritt. Als Haupttypen kämen *c* und *n* in Betracht. Phosphor *d* entspricht dem in Abschnitt 15 II erwähnten, aus Oxyd bzw. Carbonatgemisch hergestellten Phosphor. Die größere Entfernung des kurzwelligen Begleiters von der Hauptlinie gegenüber *c* ist, wie ebenfalls überprüft wurde, reell. Die Weite des Dubletts scheint also zuerst zuzunehmen (und zwar sowohl für Linie 2 als auch für Linie 4) und dann wieder abzunehmen und variiert jedenfalls merklich mehr als die Meßfehler betragen.

Von etwa 85 Proz. SrS an tritt wieder ein neuer Typus auf (Typus *C*), der *A* in manchen Stücken ähnlich ist, und der

---

1) Daß *d*, *e* und *h* nicht auch in der langwelligen Teilgruppe die dem Höcker bei 5680 entsprechende Linie zeigen, ist darin begründet, daß Linie 5680 absolut sehr viel intensiver ist, als die ihr entsprechenden Linien der langwelligen Teilbande, so daß sie bei der geringen Stärke der Beimischung dieser Zentrenart (entsprechend der sehr geringen Helligkeit der Linie 5680 in diesem Phosphor) nicht mehr sichtbar sind.

bereits dem Aufbau des SrS-Spektrums entspricht, in der spektralen Lage aber *nicht* mit diesem identisch ist. *Linie 1* hat wieder einen langwelligen Begleiter, der nicht durch Anwesenheit einer anderen Mischzentrensorte bedingt sein kann, wie etwa bei Phosphor *i*, da auch reines SrS diesen Begleiter nunmehr zeigt. Das gleiche gilt für *Linie 3*. *Linie 2*, die bei *A* ein Triplett war, scheint hier in ein Quintett aufgespalten (Intensität der kürzestwelligen Komponente sehr schwach). Auch *Linie 4* zeigt Zerlegung in ein ziemlich symmetrisches Quintett mit der stärksten Linie in der Mitte und ziemlich symmetrischem Helligkeitsabfall nach den Seiten.

Typus *C* geht schließlich ohne größere Veränderung in das Spektrum des reinen SrS über, wobei jedoch noch eine starke Gesamtverschiebung der Wellenlängen stattfindet. Wie die Umwandlung zeigt, sind zweifellos in SrS homolog die folgenden Linienpaare: 6042/5682; 6035/5679; 6008/5659; 5999/5649; 5993/5642,5; 5990/5639,5. Der Aufbau der Liniengruppen, die den Linien 2 und 4 des CaS entsprechen, ist also fast vollkommen identisch, während 1 ein viel breiteres Dublett bildet als 3.[1])

Zusammenfassend ist das Bild der Veränderung bei tiefen Temperaturen folgendes (vgl. Fig. 7). Von den soweit bis jetzt festgestellt einheitlichen Linien des CaS spalten sich die kürzerwelligen Komponenten des Hauptdubletts bei Zusatz von SrS (bis zu einem maximalen Gehalt von 25 Proz. SrS) zunächst auf (*A*-Typus) und bilden Triplette, deren Mittellinie die Lage nicht verändert und deren Seitenkomponenten um etwa 9 Å voneinander entfernt sind.

Der von 25—85 Proz. SrS herrschende Typ *B* (kürzerwellige Komponenten, asymmetrische Triplette, zwei Komponenten meist nicht getrennt, so daß scheinbare Dublette auftreten) zerfällt in zwei Zweige, einen kürzerwelligen und einen längerwelligen CaS- und SrS-Zweig. Innerhalb dieser Zweige ist kein sicherer Anhaltspunkt dafür vorhanden, daß die Wellenlängenänderungen sich sprungweise vollziehen würden. Da auch keiner der Phosphore dieses Bereiches sich aus mehr als zwei Zentrensorten (die man den obigen beiden Zweigen

---

1) Vgl. Anm. auf S. 1057.

mit Sicherheit zuordnen kann) zusammengesetzt zeigt, ist also zunächst kontinuierliche Änderung der Wellenlängenverschiebung anzunehmen. Es könnten erst Beobachtungen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs eventuell vorhandene Diskontinuitäten aufdecken. Der über etwa 85 Proz. auftretende *C*-Typus (Quintetts) gleicht schon vollkommen dem SrS-Spektrum und geht mit allmählicher Verschiebung der Wellenlänge in das SrS-Spektrum über.

Es ergibt also die Untersuchung der Spektren bei tiefen Temperaturen ein wesentlich komplizierteres Bild als es bei Zimmertemperatur zutage getreten ist. Während dort nur die Intensitätsmaxima verfolgt wurden[1]), sind hier die einzelnen Unterbanden verfolgbar. Auffallend ist, daß die Regelmäßigkeit der Verschiebungen bei tiefer Temperatur wesentlich geringer zu sein scheint. Dies dürfte seinen Grund darin haben, daß bei höheren Temperaturen die Einflüsse der Umgebung durch die Temperaturbewegung sich viel mehr ausgleichen, während bei den tiefen Temperaturen die engere Umgebung der Emissionszentren in ihrer gerade vorliegenden speziellen Anordnung von ausschlaggebendem Einfluß ist.

18. *Über die Umwandlung der Teilbanden.* — Das in den vorstehenden Abschnitten Mitgeteilte setzt uns nun in den Stand, die angestrebte Zuordnung der Linien in den verschiedenen Grundmaterialien vorzunehmen. Da diese Zuordnung gleichzeitig ein Beispiel für die Feststellung der Verschiebungen gibt, wie sie in Teil IV eingehend zu behandeln sind, sei sie hier etwas ausführlicher mitgeteilt. Wie die allmähliche Verwandlung zeigt (vgl. zu folgendem Fig. 6), entspricht der Linie 1 des CaS die Linie 6035 des SrS. Daß nicht etwa der Helligkeitsschwerpunkt zwischen den Linien 6035 und 6042 als der Linie 1 das CaS entsprechend zu nehmen ist, ist wohl, abgesehen von dem ziemlich sprunglosen Übergang des Hauptmaximums 6041 bei 80,7 Proz. zu dem längerwelligen Maximum des Phosphors 87,5 Proz., auch daraus zu schließen, daß das

---

1) Bei der okularen Betrachtung ist die Einstellung der Maxima auch stets etwas durch Symmetrieeinflüsse beeinträchtigt; man wird immer etwas mehr in die Mitte einer Bande einstellen, so daß der kontinuierliche Untergrund eine wesentliche Rolle bei Zimmertemperaturbeobachtungen spielt.

Dublett des SrS dem sich aus CaS bei geringem SrS-Zusatz entwickelten Dublett analog zu sein scheint. Da nun dort das kürzerwellige und intensivere Maximum mit der Linie 1 koinzidiert, darf man wohl das auch entsprechende Maximum bei SrS als Hauptlinie betrachten. (Vgl. auch die Vorstellungen in Abschnitt 21.)

Der *Linie 2* könnte die Linie 5999 entsprechen; dieser Schluß ist aber nicht so sicher wie der vorhergehende. Er gründet sich darauf, daß die Intensität von 5999 am größten ist, und daß ferner diese Linie als Mittellinie eines Tripletts aufgefaßt werden kann (wieder in Analogie zum Verhalten der Linie 2 des CaS bei geringem SrS-Zusatz), in welches das Maximum 6000 des Phosphors *l* zerfällt. Da nun die Mittellinie des Tripletts bei den Phosphoren *a* und *b* mit der Linie 2 koinzidiert, kann also die entsprechende Mittellinie 5999 als die der Linie 2 des CaS entsprechende Linie angesehen werden. Dieser Schluß wird aber durch die Betrachtung der der Linie 4 des CaS entsprechenden Gruppe unsicher. Sieht man die beiden Gruppen als Quintetts an, so ist die Linie 5993 als die der Linie 2 des CaS entsprechende zu betrachten. Ebenso zeigt sich, daß bei graphischer Auftragung der Linien (vgl. Fig. 7) sich ebenfalls die Linie 5993 zwangloser in die Verschiebungsreihe einordnet, während, wie aus Fig. 6 deutlich zu sehen, in Phosphor *l* die Linie 6003 plötzlich wesentlich langwelliger liegt als das entsprechende Maximum von *k*, also 5999 Å als entsprechende Linie unwahrscheinlich wird. Nimmt man noch die Abstandsänderung der Dubletts bei Übergang von CaS zu SrS zu Hilfe, so findet man CaS 4—3 : 128 cm^{-1}; die für SrS entsprechenden Linien nach vorliegendem (vgl. weiter unten): 113 cm^{-1}; also eine Verringerung bei SrS um 10 Proz.; die Werte für 1—2 sind: CaS $\Delta\nu = 139\ \mathrm{cm}^{-1}$; für SrS Linie 6035—5999: $\Delta\nu = 97\ \mathrm{cm}^{-1}$; hingegen Linie 6035—5993: $\Delta\nu = 114\ \mathrm{cm}^{-1}$. Während im ersteren Falle die Kontraktion etwa 25 Proz. betragen würde, ist sie in letzterem 12,5 Proz. Letzterer Wert stimmt wesentlich besser mit ersterem überein, macht also die Zuordnung von 5993 zu der Linie 4 ebenfalls wahrscheinlicher.

Daß der *Linie 3* des CaS die Linie 5679,5 entspricht, ist aus Analogie zum Verhalten der Linie 1 geschlossen. Diese

Zuordnung dürfte recht sicher sein. Das hier bei SrS auftretende Dublett ist wesentlich enger ($2\frac{1}{2}$ gegen 7 Å)[1] und man könnte daraus in Analogie zu Linie 1 schließen, daß auch Linie 5696,5 des Phosphor *a* ein wegen seiner Enge nicht aufgelöstes Dublett darstellt.

Die Zuordnung der im SrS der *Linie 4* des CaS entsprechenden Linie ist, wenn auch nicht ganz eindeutig, so doch mit ziemlicher Sicherheit durchzuführen. Die Spektren der Phosphore *d* und *b* deuten in Analogie zum Verhalten der Linie 2 bei diesem Übergang darauf hin, daß das Hauptmaximum des neuen Typus des Phosphors *d* der zentralen Linie des Tripletts des Phosphors *b* entspricht. Wenn man nun die Umwandlung von *k* in *l* betrachtet, so müßte in Analogie zu dem oben bei Linie 2 angewendeten ersten Verfahren (das aber nach den dortigen Ausführungen das weniger wahrscheinliche Resultat ergibt) die längerwellige Komponente der zwei Linien des Phosphors *l*, die das Maximum bei 5648 des Phosphors *k* umschließen, als die der Linie 4 entsprechende Linie betrachtet werden (also 5649 Å im SrS). Es scheint aber der Übergang der zwei kürzerwelligen Maxima von Phosphor *k* in ein Quintett durch die recht symmetrische Anordnung der Linien wahrscheinlicher, so daß die zentrale Linie desselben, also 5643 Å, im SrS als entsprechend der Linie 4 im CaS aufzufassen ist.

Als Ergebnis wäre zusammenzufassen, daß folgende Linien einander entsprechen:

CaS	SrS	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
6058,0	6034,6	23,4	64
6007,3	5993,2 (5999,4)	14,1 (9,9)	39 (22)
5697,7	5679,0	18,7	58
5656,6	5642,8	13,8	43

Es ist also gelungen, mit ziemlicher Sicherheit die erstrebte Zuordnung der Linien vorzunehmen, wobei sich aber zeigt, daß die Umwandlung der Spektren nicht durch allmähliche Wellenlängenverschiebung erfolgt, wie es die Erscheinungen bei Z. T. zunächst vermuten lassen, sondern daß kompliziertere Änderungen der Struktur vor sich gehen.

---

[1] Das deutet wieder auf die geringe Beeinflußbarkeit dieser Linie.

Wenn man die in den beiden letzten Abschnitten erwähnten Betrachtungen zusammenfaßt, so kommt man etwa zu der in Fig. 7 gegebenen graphischen Darstellung der Meßergebnisse, wo das Verhalten der kürzerwelligen Dublettkomponente der α_b-Teilgruppe (Linie 2) dargestellt ist. Die Verschiebung der Hauptlinie ist vollgezeichnet, die Lagen der Nebenlinien sind durch o oder + gekennzeichnet. Es ist für den mittleren Verlauf (Typus *B*) nur der CaS-Zweig in die Zeichnung aufgenommen. Über eine Deutung der Fig. 7 vgl. Abschn. 21.

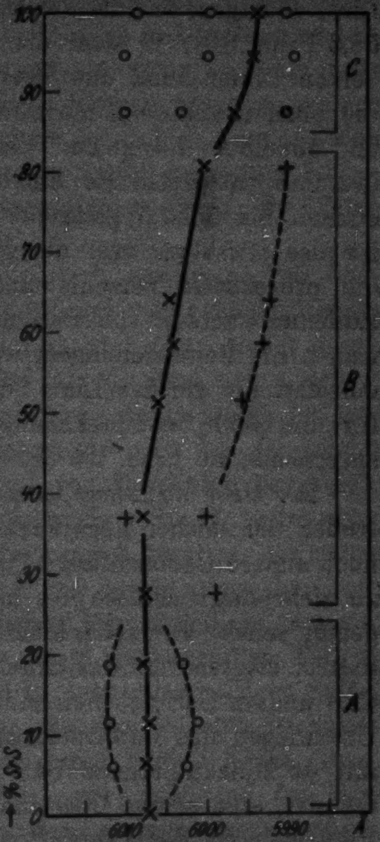


Fig. 7

19. *Die Verschiebung der übrigen Linien.* — Die Messung der übrigen Linien konnte nur mit wesentlich geringerer Genauigkeit erfolgen, da sie bei —150° nur schwach angedeutet sind. Die Hauptlinien der α_a-Gruppe ließen sich zwar durch fast die ganze Reihe der Phosphore verfolgen; diese Teilgruppe zeigt aber in den Mischphosphoren eine ganz wesentlich größere Unschärfe der Linien, als es in der α_b- und α_c-Teilgruppe beobachtet ist. Aus diesem Grunde lassen sich auch keine Einzelheiten über die Verschiebung geben. Es ist jedoch die allmähliche Verschiebung analog den beiden anderen Teilgruppen auch hier deutlich feststellbar. Auch die schwächeren Nebenlinien der beiden kürzerwelligen Teilgruppen zeigen die reine Verschiebung, ohne daß Besonderheiten im Aussehen der

Linien auffallen würden. Eine Ausnahme hiervon bildet die Linie 5598 des CaS, die bei Z.T. gut zu sehen ist. Sie ist nämlich bei allen Phosphoren, welche die Verdoppelung der Linie 4 zeigen, ebenfalls doppelt. So zeigte ein Phosphor mit 58,6 Proz. SrS, in dem die Linie 4 des CaS (5657 Å) in die beiden Linien 5652 und 5641 Å gespalten war ($\varDelta = 34$ cm^{-1}), die eben erwähnte Linie 5598 Å in die beiden Linien 5595,3 und 5588,8 Å ($\varDelta = 23$ cm^{-1}) aufgespalten. Die der Linie 5560 Å des CaS entsprechende hingegen zeigte sich recht scharf als einfach bei 5552,5 gelegen. Die Aufspaltung der Nebenlinie ist also etwas geringer als die der Hauptlinie. Berechnet man die prozentuale Verschiebung, indem man den Schwingungszahlenunterschied von CaS nach SrS gleich 100 setzt, so betragen die Verschiebungen, wenn man die Mitten der Dubletts einsetzt, für die der Linie 5657 entsprechende Linie 27 Proz.; für die 5598 entsprechende 41 Proz.; für die 5560 entsprechende 36 Proz.

20. *Über die Mischphosphore anderer Zusammensetzung.* — Außer den bisher angeführten Mischphosphoren CaSrS liegen noch andere Beobachtungen vor, die im Hinblick auf die daraus zu ziehenden Schlüsse des nächsten Absatzes hier zusammengefaßt seien. Versuche, eine Mischphosphorreihe CaBaS zu erhalten, zeigten nur das Ergebnis, daß die Spektren von Sm in CaS und in BaS nebeneinander auftraten und zwar mit starkem Überwiegen des CaS-Spektrums. So ergab z.B. ein Phosphor mit 49 Molekülprozent BaS (ebenfalls nach Abschnitt 13 berechnet) eine solche Übereinanderlagerung ohne eine merkliche Verschiebung der Linien, wobei die Intensität der stärksten Ba-Linie etwa 3 war gegen 10 der CaS-Hauptlinie. Auffallend war bei diesem Phosphor jedoch das Auftreten einer ziemlich starken Linie (Int. 3 bei Int. 10 von 5697,0) bei 5701,0 Å, die keinem der beiden Spektren angehört und auch keine Sulfat- oder Oxydlinie ist, also für den Mischphosphor eigentümlich zu sein scheint. Ebenso zeigen Gemische von $CaF_2 + BaF_2$ keine solchen Mischspektren wie CaSrS, sondern im allgemeinen die Übereinanderlagerung der Ursprungsspektren. Auf diese Phosphore wird in Teil III näher einzugehen sein. Über Mischphosphore CaS + CaO wurde bereits in einer früheren Arbeit berichtet. Sie zeigen die Eigentümlichkeit, schon bei sehr

geringem Gehalt an CaO das Oxydspektrum zu geben.[1] Zu den Mischphosphoren sind ferner eigentlich auch die nach der Lenard-Klattschen Methode hergestellten Sulfidphosphore zu rechnen, da sie bis 40 Proz. Sulfat enthalten. Obwohl die $CaSO_4$Sm-Phosphore außerordentlich helles m-Leuchten zeigen, ist trotzdem — und auch im Momentanleuchten — keine Spur des $CaSO_4$Sm-Spektrums vorhanden. Ebenso wie also geringe Mengen von Oxyd die Leuchtfähigkeit des Sulfids verschwinden lassen, tun dies auch geringe Mengen Sulfid gegenüber Sulfat. Auch in Fluoriden geben geringe Mengen Oxyd die Oxydspektren.

Dies ist wohl in folgender Weise zu verstehen: Zur Ausbildung des Oxydspektrums in Sulfidphosphoren genügen bereits außerordentlich geringe Mengen Oxyd, und zwar selbst dann, wenn viel Sm zugegen ist. Das Oxyd, das wegen seiner sehr geringen Menge (einige Proz.) nicht in der Lage ist, genügend viele reine CaO-Zentrenkomplexe von der für solche Komplexe notwendigen großen Zahl von Molekülen zu bilden, wird hauptsächlich zum Umsatz des Sm_2S_3 in Sm_2O_3 verbraucht. Sm_2S_3 gehört nämlich zu den Sulfiden der 3. Gruppe, die schon bei sehr geringem Sauerstoffdruck in die Oxyde übergehen, vor allem viel leichter als die Erdalkalisulfide, so daß ein geringer Überschuß von Oxyd genügt, das Sm_2S_3 zum größten Teil in Oxyd überzuführen. Hingegen ist in dem *sulfat*haltigen Sulfid Sm_2S_3 die beständigste Verbindung, da das wasserfreie Sulfat des Sm bei höheren Temperaturen durch H_2S in Sulfid übergeht[2]); H_2S ist, wenn das Material nur genügend frei von überschüssigem CaO ist, stets in den geringen notwendigen Spuren vorhanden, bzw. wird es durch Spuren von Polysulfiden ersetzt.[3]) Man sieht also, daß immer das Spektrum auftritt, das der nach der Präparation vorhandenen *Sm-Ver-*

---

[1] R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 127. 1924. Ob dieses ganz genau mit dem Spektrum des reinen CaOSm zusammenfällt, ist genauer noch nicht untersucht.

[2] Es ist dies eine der gebräuchlichen Darstellungsmethoden der Sulfide der seltenen Erden. „Die Analyse der seltenen Erden", R. Meyer und O. Hauser, S. 46. Encke, Stuttgart 1912.

[3] Es wäre für die folgenden Schlüsse von Interesse, ob die Spektren in den nach der Lenard-Klattschen Methode erzeugten Sulfidphosphoren sich von denen in ganz reinen Sulfiden unterscheiden.

bindung entspricht, und zwar, wie es scheint, unabhängig davon, ob auch entsprechende Änderungen des Grundmaterials (also der Zusammensetzung der Zentrenmoleküle) vorliegen.

Auch andere Erfahrungen zeigen, daß ziemlich große Teile des Zentrums sich verändern lassen, ohne daß dies in der Emission stark merkbar würde. So zeigen oxydhaltige Sulfidphosphore, die das Oxydspektrum zeigen, unter Umständen eine Erregungsverteilung, die den Sulfidphosphoren entspricht.[1]) Ferner lassen sich Beobachtungen über die Konstanz der Lichtsumme an durch Cl_2 beeinflußten ZnSCu-Phosphoren[2]) dahin deuten, daß Teile des Zentrums durch Moleküle anderer Art ersetzt werden können, ohne daß — solange die ursprüngliche Verbindung des aktiven Schwermetalls die stabilste Verbindung darstellt, was in diesen Versuchen der Fall war — die Leuchtfähigkeit der Zentren qualitativ und selbst quantitativ merklich beeinträchtigt wird. Weitere Versuche zeigen, daß man KCl in die Zentren des ZnSCu einbauen kann[3]), ohne daß die Aufspeicherung und Emission beeinflußt wird, und daß man das KCl, ebenfalls ohne merklichen Einfluß, wieder auswaschen kann.

Das Ergebnis dieses Abschnittes ist, daß maßgebend für die Emission diejenige *Schwermetallverbindung* ist, welche unter den Bedingungen der Präparation die stabilste ist, während es auf die Zusammensetzung des Grundmaterials erst in zweiter Linie[4]) ankommt. Die Zusammensetzung des Grundmaterials ist hingegen für den Aufspeicherungsprozeß in erster Ordnung maßgebend. Es scheint dadurch eine ziemlich scharfe Sonderung zwischen Erregungsvorgang und Emissionsprozeß auch räumlich im Phosphoreszenzzentrum angedeutet zu sein.[5])

---

[1]) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 130. 1924.

[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 68. S. 570. 1922.

[3]) A. Schleede, Ztschr. f. phys. Chem. 106. S. 386. 1923. Der Beweis dafür, daß das KCl wirklich in die Zentren eingebaut ist, liegt darin, daß die Lichtempfindlichkeit der Zentren dadurch wesentlich in Zusammenhang mit der Erregungsverteilung gebracht wird.

[4]) Der Unterschied zwischen dem CaS-, CaO-, $CaSO_4$- oder CaF_2-Spektrum des Samariums ist weitaus größer, als etwa zwischen CaS und irgendeinem anderen Sulfid.

[5]) Die weitere Verfolgung dieses Gedankens vgl. in einem demnächst in der Ztschr. f. Phys. erscheinenden Aufsatz.

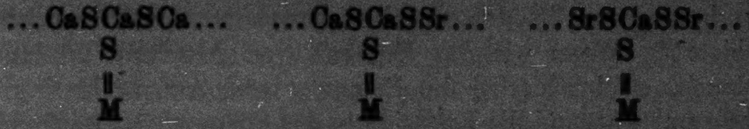
21. *Versuch zur Deutung der bei den Mischphosphoren auftretenden Spektren.* — Auf Grund der oben angegebenen Auffassung der Phosphoreszenzzentren als Anlagerungsverbindungen, lassen sich die beobachteten Erscheinungen etwa in folgender Weise deuten:

I. Zunächst wäre der Unterschied zwischen den Beobachtungen bei Zimmertemperatur (Fig. 4), die einen so auffallend glatten Verlauf der Verschiebung zeigen, und denen bei tiefer Temperatur (Figg. 6 und 7) zu erklären. Abgesehen davon, daß im ersten Fall wohl nahezu der Helligkeitsschwerpunkt (einschließlich des Untergrundes), im letzteren aber das Helligkeitsmaximum verfolgt wird, wobei der Einfluß des Untergrundes wegen seiner außerordentlich geringen Intensität bei tiefen Temperaturen überhaupt verschwindet, dürfte der Grund darin zu suchen sein, daß bei hohen Temperaturen infolge der stärkeren molekularen Bewegungen viel mehr der mittlere Einfluß der Umgebung zur Geltung kommt. Daß trotzdem zwei Kurvenzüge auftreten, zeigt — wie in Abschnitt 15 interpretiert —, daß die Anlagerung an das Erdalkaliatom doch ziemlich fest ist. Es scheint aber fraglich, ob diese Nebenvalenzbindung so stark ist, daß sie den Einfluß der dem Schwermetallsulfid sonst noch benachbarten Atome auf Größen zweiter Ordnung herabdrücken kann, wie man zunächst aus der Existenz der so scharf getrennten Zweige schließen könnte. Diese scharfe Ausbildung der einzelnen Typen scheint nur dann aufzutreten, wenn geeignete Präparationsbedingungen (vgl. Abschnitt 15, II) vorliegen, bei denen das Sm_2S_3 bereits von vornherein an CaS bzw. SrS gebunden wird. Es ist nun wahrscheinlich, daß bei der Bereitung der Phosphore, wo die Masse ja durchaus nicht flüssig wird, sondern eben sintert, stets größere, einheitliche Molekülhaufen erhalten bleiben, d. h. also, daß bei diesen Phosphortypen ganz in der Nähe des Schwermetallsulfids stets eine größere Zahl von Erdalkaliatomen einer einzigen Art (also nur Ca oder Sr) sind. Man kann im Gegenteil zeigen, daß, wenn man diese Haufenbildung vermeidet, also das Gemisch von vornherein ganz homogen macht — etwa dadurch, daß man schon die Umwandlung in die Sulfide im Gemisch vornimmt —, das nun auftretende Spektrum eine Mittelstellung einnimmt. Ein Beispiel hierfür ist nämlich der in Abschnitt 15, II erwähnte Phosphor von 27,5 Proz. (vgl. auch Fig. 4). Der Mittelwert seines Spektrums kommt nun, wie es scheint, nicht dadurch zustande, daß sowohl CaS-Typus, als auch SrS-Typus in etwa gleichen Mengen auftreten, sondern wie die Untersuchung der Spektren bei tiefer Temperatur zeigt, ist das Spektrum im wesentlichen einheitlich und diesem Phosphor eigentümlich. Das bedeutet aber, daß, wenn sicher CaS- und SrS-Atome ziemlich gleichmäßig verteilt vorhanden sind, der Mittelwert dieser Wirkungen von Einfluß ist. Die Nebenvalenzbindung besteht bei Zimmertemperatur also nicht darin, daß das Schwermetallsulfid mit einem einzigen Erdalkaliatom in, wenn auch lockere Beziehung tritt, sondern die Bindung erfolgt an breitere Gebiete des Zentrums.[1])

Die vorhandenen Beobachtungen scheinen nun noch eine weitere Frage beantwortbar zu machen, nämlich die, ob die für die Zentren angegebene Formel (vgl. z. B. Abschnitt 15), die — wie von jeher angenommen — nur ein schematisches Bild für eine räumliche Anordnung sein soll, etwa im Sinne einer der organischen Kettenformeln aufgefaßt werden könnte. Bei den durch derartige Formeln wiedergegebenen Verbindungen ist bekannt, daß die Eigenschaften der Verbindungen wesentlich davon abhängen, in welcher Entfernung von einer gewissen Stelle ein Substituent eingeführt wird, d. h. auf den vorliegenden Fall angewendet: Wenn die Zentren tatsächlich eine Form hätten, die denen organischer Moleküle mit längerer Kohlenstoffkette entspricht, dann wäre ein merklicher Einfluß auf das Spektrum bei Ersetzung von Erdalkaliatomen, die dem Bindungserdalkaliatom benachbart sind, zu erwarten. Es wären also für folgende Verbindungen bei sonst gleicher prozentischer molekularer Zusammensetzung um etwa konstante Beträge verschobene Spektren zu erwarten:

---

[1]) In einem spezielleren Bilde würde das also bedeuten, daß z. B. diese Bindung nicht in einem Elektronenaustausch (Vereinigung von Elektronenbahnen) mit einem einzigen Ca- oder Sr-Atom besteht, sondern daß entweder Elektronenbahnen vorhanden sein müssen, die größere Teile des Zentrums umfassen, oder daß die Bindung durch magnetische Kräfte erfolgt, welche nicht quantenhaft wirken, sondern der Übereinanderlagerung der in dem Raum vorhandenen Magnetfelder entsprechen. Die Formeln des Abschn. 15 sind also in dieser Weise aufzufassen. Vgl. auch das Folgende.



$$\dots\mathrm{CaS}\underset{\substack{\mathrm{S}\\ \|\\ \mathrm{M}}}{\mathrm{Ca}}\mathrm{SCa}\dots \qquad \dots\mathrm{CaS}\underset{\substack{\mathrm{S}\\ \|\\ \mathrm{M}}}{\mathrm{Ca}}\mathrm{SSr}\dots \qquad \dots\mathrm{SrS}\underset{\substack{\mathrm{S}\\ \|\\ \mathrm{M}}}{\mathrm{Ca}}\mathrm{SSr}\dots$$

In den Spektren der Mischphosphore sind nun solche Erscheinungen, die sich in einer Struktur der einzelnen Linien zeigen müßten, auch bei − 150° nicht beobachtbar gewesen. Man wird also anzunehmen haben, daß keine solche Kettenstruktur vorliegt, sondern daß die Zentren wahrscheinlich ziemlich kugelförmig sind. Die einfachste Möglichkeit in diesem Falle ist dann, daß die Zentren Mischkristalle sind, an welche das Schwermetallsulfid angelagert ist und zwar — wie oben ausgeführt — an breitere Bereiche derselben. Die Anlagerung ist also diffuser als früher¹) angenommen und entspricht nicht so sehr etwa der Kristallwasserbindung o. ä., sondern viel eher einem Adsorptionsvorgang.

Daß die Zentrenkomplexe bei den Erdalkaliphosphoren Mikrokristallgebiete sind, wird sowohl durch frühere Untersuchungen von Schleede²), als auch besonders dadurch wahrscheinlich gemacht, daß Rumpf³) eine sehr auffallende Parallelität der Gitterkonstanten der Mischphosphore von CaSrS mit der spektralen Verschiebung der Phosphoreszenzemission feststellen konnte. Nach den weiter oben gegebenen Erfahrungen ist also in folgenden Fällen das Verschwinden der beobachteten zwei Zweige der Fig. 4 zu erwarten, erstens wenn man bei genügend hohen Temperaturen beobachtet, und zweitens wenn man von vornherein das Grundmaterial möglichst homogen aufbaut. Was den ersten Punkt betrifft, so zeigen tatsächlich bei hohen Temperaturen Phosphore verschiedener Reihen viel näher aneinanderliegende Maxima, wenn auch die auftretende Verbreiterung die Messungen unsicher macht. Zum zweiten Punkt vgl. Abschnitt 15, II.

Wir können also das Ergebnis der bisherigen Überlegung so zusammenfassen: Die Phosphoreszenzzentren der

---

1) Vgl. Anm. 2 S. 1049.

2) Ztschr. f. phys. Chem. 106. S. 37. 1923.

3) a. a. O. S. 314.

Erdalkaliphosphore sind aufzufassen als Adsorptionsverbindungen von Schwermetallsalzen an große Molekülkomplexe (im besonderen bei den Erdalkaliphosphoren an Mikrokristallgebiete.)[1]) Wenn wir das Ergebnis von Abschnitt 20 hinzunehmen, erfolgt hierbei die Erregung und Aufspeicherung im Zentrum, während die Emission in der Schwermetallverbindung stattfindet.[2])

II. Die Beobachtungen bei tiefen Temperaturen scheinen nun in folgender Weise deutbar zu sein:

Auftreten des Typus *A*: Er zeigt keine Verschiebung der Hauptlinie, aber starke Aufspaltung. Nach den früher entwickelten Vorstellungen[3]) deutet die Konstanz der Hauptlinie darauf hin, daß keine Veränderung der Bindungskräfte an das Zentrum statthat. Die Aufspaltung scheint darauf hinzuweisen, daß starke Felder auftreten, wenn man sie — wie wohl kaum anders anzunehmen — als Zeeman- oder Starkeffekt deutet.[4])

Zu ersterem Punkt ist es wichtig, daß auch die Gitterkonstante der Mischphosphore sich in dem Bereich, in dem der Typus *A* beobachtet ist, kaum ändert[5]), auch die Röntgeninterferenzlinien sind scharf, was auf ziemlich einheitliche Gitterbeschaffenheit schließen läßt. Dies Ergebnis wird so gedeutet[6]), daß sich das Sr-Ion infolge seiner großen Deformierbarkeit zunächst ziemlich genau dem CaS-Gitter einfügt. Diese Deutung steht auch mit den hier beobachteten Tatsachen nicht in Widerspruch; sie lassen aber weitere Einzelheiten erkennen.

---

1) Obige Überlegungen führen in bemerkenswerter Weise zu Vorstellungen, wie sie Herr Smekal ausgesprochen hat.

2) Dies folgt auch ganz besonders aus den Ergebnissen der bekannten Arbeiten von B. Gudden und R. Pohl, aus denen hervorgeht, daß durch lichtel. Leitfähigkeit sich zeigende Zentrenbildung *ohne* Leuchtkomplexe eine recht weit verbreitete Erscheinung ist. Eine nähere Ausführung obigen Bildes erfolgt demnächst in der Ztschr. f. Phys.

3) Ann. d. Phys. 75. S. 585. 1924.

4) Wenn man sie als Zeemaneffekt deutet, dann ist magnetische Bindung an das Zentrum wegen der unveränderten Lage der Hauptlinie wohl unwahrscheinlich, da sich dann auch die Bindungskräfte ändern müßten.

5) E. Rumpf, a. a. O. S. 314.

6) E. Rumpf, a. a. O. S. 320.

Zunächst ist auffallend, daß schon bei sehr geringen Sr-Konzentrationen von einigen Prozenten die starken Aufspaltungen, also sehr starke Felder auftreten, die dann zunächst konstant bleiben. Die einfachste Erklärung hierfür scheint die, daß die SrS-Moleküle zunächst ebenso wie das Schwermetallsulfid an das Zentrum adsorbiert werden. Ihre unausgeglichenen Felder verlaufen dadurch ganz in der Nähe der Schwermetallsulfide und rufen die Aufspaltung der Emission hervor.

Daß dieser Fall tatsächlich einzutreten scheint, zeigen Beobachtungen von Pauli.[1]) Er bemerkte bei Zugabe von Spuren von SrS (ebenfalls etwa dem Bereich unseres *A*-Typus entsprechend) zu einem CaS-Phosphor das Auftreten einer besonderen Emission, die bei höherer SrS-Konzentration wieder verschwand. Es werden also anfänglich solche adsorbierte SrS-Moleküle auftreten, bis die Adsorptionsfähigkeit der Zentren erschöpft ist. Dies scheint schon bei einer ziemlich geringen Zahl von Anlagerungsmolekülen aufzutreten. Bei weiterer Zugabe von SrS tritt der Überschuß derselben in das Gitter ein, wobei zunächst infolge der Deformierbarkeit des Sr-Ions die Gitterkonstante sich kaum ändert. Die große Konstanz der Lage der Hauptlinien scheint dabei anzuzeigen, daß die Sr-Ionen zunächst, wohl infolge der Oberflächenspannung, in das Innere gezogen werden, so daß außen in der für die Adsorption maßgebenden Schicht die Verhältnisse zunächst noch ungeändert bleiben. Diese Annahme des Hereinziehens der Sr-Atome wird im folgenden sehr gestützt durch die Untersuchung des *C*-Typus. Werden die Sr-Ionen immer zahlreicher, so bekommen sie (etwa von 1 Sr : 2 Ca) im Gitterverband einen den Ca-Ionen gleichwertigen Einfluß und das Gebiet der eigentlichen Mischkristalle beginnt. Die adsorbierten SrS-Moleküle verschwinden größtenteils von der Oberfläche des Zentrums, da dessen Oberfläche nun auch schon teilweise aus Sr-Ionen besteht; das für Typus *A* charakteristische Feld verschwindet und das Sm_2S_3-Molekül gerät unter den Einfluß andersartiger Kräfte, die der gemeinsamen Wirkung des Ca- und Sr-S entsprechen.

---

1) Sitzungsber. d. Heidelbg. Akad. 1911; 1. Abh. S. 17.

Es entsteht so der Typus *B*.[1]) Die Wellenlänge der Maxima ändert sich nun kontinuierlich parallel zur Änderung des Gitters der Mischkristalle, wobei aus den früher angegebenen Gründen bei geeigneter Präparation zwei Reihen — eine CaS und eine SrS-Reihe — auftreten können.

Erst bei etwa 85 Proz. SrS tritt mit dem *C*-Typus wieder etwas Neues auf. Um zum Verständnis des Schlußverlaufs zu kommen, gehen wir am besten vom reinen SrS aus.[2]) Wenn unsere obige Interpretation des *A*-Typus mehr sein soll als eine ad hoc gemachte Hypothese, so muß der *C*-Typus unter denselben Gesichtspunkten verständlich sein. Dies ist nun tatsächlich der Fall. Die zukommenden Ca-Ionen werden nämlich — wohl infolge der Oberflächenspannung — an der Oberfläche der Zentren sich anlagern[3]), da, wie Typus *A* gezeigt hat, Sr-Ionen in das Innere gehen, d. h. wir haben eine viel stärker als proportionale Verschiebung zu erwarten, ganz im Gegensatz zu Typus *A*. Das tritt nun tatsächlich auf, die Verschiebung im Typus *C* ist weitaus stärker als sogar in *B*.[4]) Ein Einfluß des Feldes der adsorbierten CaS-Moleküle ist, wenn auch in der Aufspaltungsbreite angedeutet, nur gering, aber auch eigentlich nicht stärker zu erwarten, da die Ca-Ionen an der Oberfläche sich in den Gitterverband einordnen können, was ja auch die starke Verschiebung der Wellenlängen bewirkt. Vorstehendes Bild zeigt, daß die scheinbar so komplizierten Verhältnisse sich doch unter einem einheitlichen Gesichtspunkt ordnen lassen.

---

[1]) Wie Fig. 7 zeigt, tritt er aber auf, bevor noch die starke Wellenlängenverschiebung sich zeigt. Wir müssen nach obigem daraus schließen, daß die adsorbierten SrS-Moleküle schon verschwinden, wenn ein stärkerer Einfluß auf das Schwermetallsulfid noch nicht feststellbar bar ist, d. h. die Adsorption des SrS findet mit wesentlich schwächeren Kräften statt als die des Sm_2S_3.

[2]) Warum sich das Spektrum in SrS so wesentlich von dem in CaS unterscheidet, läßt sich noch nicht sagen. Darauf bezügliche Gesetzmäßigkeiten werden in Teil IV zusammengestellt.

[3]) Das ist auch schon wegen ihrer mangelnden Deformierbarkeit zu erwarten.

[4]) Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß Hr. Rumpf gerade von etwa 85 Proz. an (vgl. die Kurve der δa in seiner Fig. 1, die übrigens, wie seine Beobachtungspunkte bei 80 Proz. und auch das Obige zeigt, wohl zu weit nach rechts gezogen ist) scharfe Linien, also einheitliche Gitterbeschaffenheit findet. In dem Gebiet von 80—100 Proz. sind keine Phosphore gemessen, so daß der nach obigem zu erwartende Knick in der Kurve der Gitterabstände nicht nachgeprüft werden kann.

Marburg, 17. November 1927.

Anmerkung bei der Korrektur. Während des Druckes vorliegender Arbeit erschien eine sehr interessante Abhandlung von Travniček (Ann. d. Phys. 84, S. 823), deren Thema sich teilweise mit vorliegender Arbeit deckt. Während in der Art des Verlaufes der spektralen Verschiebung sich Übereinstimmung zeigt, sind die absoluten Werte der Wellenlängen der Mischphosphore in den beiden Arbeiten verschieden. Außerdem beobachtet Herr Travniček nur einen Zweig von Mischphosphoren (ein zweiter, von ihm ebenfalls festgestellter, wird als durch Oxydbeimengung verursacht erkannt), während im vorliegenden zweifellos zwei, wie Fig. 5 (unter Anwendung verschieden dargestellten SrS) zeigt, gut reproduzierbare Zweige auftreten. Die Verschiedenheit im Verfahren der Zählung des Prozentgehaltes — Herr Travniček gibt % an Erdalkaliatomen, wir % an Sulfid, da die Sulfate sich als unwirksam erwiesen — reicht nicht zur Aufklärung des Unterschiedes aus. Wesentlicher scheint zu sein, daß Herr Travniček „eine geringere Quantität Schwefel benutzt, als zur vollen chemischen Umsetzung der Alkalioxyde notwendig ist“. Wir haben hingegen wegen der sonst kaum zu vermeidenden Gefahr des Mitspielens von Oxydspektren stets noch einen kleinen Überschuß von Schwefel bei der Präparation zugefügt, um die bei der Präparation eintretenden Schwefelverluste auszugleichen, und tatsächlich wurde niemals das Mitvorhandensein eines Oxydspektrums beobachtet. Auch die bemerkenswerten Alterungserscheinungen, die Herr Travniček entdeckt hat, haben im vorliegenden keine Rolle gespielt. Die Mischphosphore wurden im Februar 1925 präpariert und die okularen Beobachtungen (Abschn. 14 u. 15) erfolgten im März 1925. Die Beobachtungen bei tiefen Temperaturen wurden aber erst Anfang 1927 gemacht, als ein genügend lichtstarker Spektralapparat zur Verfügung stand. Trotz des Unterschiedes von zwei Jahren im Alter dieser Phosphore hat sich bei den doch recht genauen Messungen keine Verschiebung der Spektren bemerkbar gemacht. Es ist also vorläufig noch nicht genauer festzustellen, auf welche Verschiedenheit im Aufbau des Grundmaterials dieser Unterschied in den Beobachtungen zurückzuführen ist.

(Eingegangen 25. November 1927)

Namenregister zum Jahrgang 1927

A

Adelsberger, Udo, Über die Hysteresiswärme und magnetische Energie in ferromagnetischen Körpern. (Hierzu Tafel II) 83, 184.

Alexandrow, W., Das Wasserstoffmolekülion und die Undulationsmechanik. (Berichtigung und Ergänzung) 82, 683.

B

Bauer, W., Bemerkungen zu meiner Arbeit: Über das Widerstandsgesetz schnell bewegter Kugeln in Wasser 82, 1014.

Bechert, Karl, Über die Eigenwerte der wellenmechanischen Randwertaufgaben 83, 905.

Bechmann, Rudolf, Die Methode von A. A. Michelson zur Größenbestimmung von Fixsternen und ihre Übertragung auf Ultramikronen. (Hierzu Tafel I) 84, 61.

Becker, A., Über den Durchgang langsamer Kathodenstrahlen durch Metalle 84, 779.

Bennewitz, Willy, Die Variation der Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen beim Entgasungs- und Gasbildungsprozeß an Palladium und Platin 83, 913.

Bergmann, Ludwig, Messungen im Strahlungsfelde einer in Grund- und Oberschwingungen erregten stabförmigen Antenne. (Marburger Habilitationsschrift.) (Hierzu Tafel VIII und IX) 82, 504.

Beuthe, H, Über das Verhalten von langsamen Elektronen in Quecksilberdampf 84, 949.

Bodenstein, Max, Analyse der Zeitgesetze zusammengesetzter chemischer Reaktionen 82, 836.

Bogoslowsky, E., Bemerkung zur Arbeit der Herren O. Ruff, G. Niese und F. Thomas „Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der elektrischen Aufladung“ 84, 823.

Borelius, G., Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Metallen 83, 121. — Elektrizitäts- und Wärmeleitung der Metalle als Probleme der freien Weglänge 84, 907.

Borelius, G. und **Sven Lindblom**, Durchgang von Wasserstoff durch Metalle 82, 201.

Borelius, G. und **J. O. Linde**, Röntgenographische und elektrische Untersuchung des Systems Palladium-Wasserstoff. (Hierzu Tafel XX) 84, 747.

Born, M. und **R. Oppenheimer**, Zur Quantentheorie der Molekeln 84, 457.

Brouwer, F., Wellenmechanische Eigenwertprobleme und Integration durch Reihen 84, 915. — Wellenmechanische Eigenwertprobleme und Intergration durch Reihen II 84, 921.

Brüche, Ernst, Über die Querschnittskurve des Chlorwasserstoffes gegenüber langsamen Elektronen und ihren Vergleich mit der Argonkurve 82, 25. — Über den Querschnitt von Wasserstoff- u. Stickstoffmolekülen gegenüber langsamen Elektronen (Fortsetzung und Schluß) 82, 912. — Wirkungsquerschnitt und Molekülbau (Danziger Habilitätsschrift) 83, 1065. — Über den

Wirkungsquerschnitt der Edelgase Ar, Ne, He gegenüber langsamen Elektronen. Unter Mitarbeit von Dorothee Lilienthal und Käthe Schrödter 84, 279.

Bühl, Alfons, Über wasserfallelektrische Wirkung an Lösungen einwertiger Elektrolyte 83, 1207. — Über die Potentialdifferenz in der Doppelschicht an der Oberfläche einfacher Elektrolyte und des reinen Wassers 84, 211.

Busse, W., Zusammenfassende Bemerkungen über Gruppenbildung bei Gasionen. Erwiderung auf die Bemerkungen von Hrn. P. I. Nolan zu meiner Arbeit: „Die Größenverteilung von Ionen in Gasen“ 82, 697. — Über die Natur der Phosphorionisation 82, 873. — Über die Natur der Phosphorionisation II 83, 80. — Berichtigung zur Arbeit: „Über den Nachweis monomolekularer Ionen in Luft und das Bestehen von Fernkräften zwischen Ion und Gasmolekül 84, 327.

D

Dekker, J. W., Beitrag zur thermodynamischen Theorie der Kapillarität 82, 1077.

Deubner, Alexander, Die Dielektrizitätskonstanten sehr verdünnter Elektrolytlösungen. (Hierzu Tafel XII) 84, 429.

Diesselhorst, H., Bemerkung zu den verschiedenen Ausführungsformen der Kohlrauschschen Methode zur Bestimmung des Leitverhältnisses von Metallen 83, 803.

Döpel, R. und **R. v. Hirsch**, Über Polarisation des Kanalstrahllichtes 82, 16.

E

Emersleben, Otto, Das elektrostatische Feld einer Raumladung I 82, 713.

Engset, T., Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen (Fortsetzung) 82, 143. — Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen (Schluß) 82, 184. — Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen 82, 1017. — Berichtigung zum Aufsatze: „Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen“ 83, 903. — Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen 84, 880.

Ernst, Wilh. H., Quantitatives über die Erregung der Phosphoreszenz durch langsame Kathodenstrahlen 82, 1051.

F

Fleischer, Richard, Über die lichtelektrische Elektronenemission und das optische Absorptionsvermögen des Kaliums in Abhängigkeit vom Gasgehalt des Metalles 82, 75. — Der Einfluß des Sauerstoffs auf das optische Absorptionsvermögen und auf die lichtelektrische Elektronenemission des Kaliums 82, 243.

Frank, Philipp, Über die Eikonalgleichung in allgemein anisotropen Medien 84, 891.

Frankenberger, Ernst, Die anomale Dispersion einer Silikatlösung zwischen 50 und 60 cm Wellenlänge. (Hierzu Tafel VI) 83, 394.

G

Gleich, G. v., Veränderliche Elementarladung 83, 247.

Goldschmidt, Hans, Der Durchgang des Lichtes durch planparallele, isotrope durchsichtige Platten 82, 947.

Graffunder, W. und **C. H. Meissner**, Über die Messung der Leuchtdauer angeregter Atomzustände. (Hierzu Tafel XXIV) 84, 1009.

Groth, Wilhelm, Eine Methode zur Bestimmung des elektromechanischen Äquivalents 82, 1156.

H

Haak, Edmund, Über Glimmlichtintermittenzen 84, 119.

Hansen, G., Berichtigung zu meiner Arbeit: „Die Feinstruktur der Balmerlinien“ 84, 683.

Harms, Meint Ihmels, Messungen über die Ergiebigkeit der Röntgenfluoreszenz 82, 87.

Herzberg, Gerhard, Untersuchungen über die Erscheinungen bei der elektrodenlosen Ringentladung in Wasserstoff. (Zum Teil nach gemeinsamen Versuchen mit M. Blumenthal) 84 558. — Über die Spektren des Wasserstoffs (nach Versuchen mit der elektrodenlosen Ringentladung). Zum Teil nach gemeinsamen Versuchen mit M. Blumenthal. (Hierzu Tafel XIII—XV) 84, 565.

Hevesy, G. v. und **G. Rienäcker,** Über die Auflockerung der Kristallgitter 84, 674.

Hengstenberg, Josef, Röntgenuntersuchungen über die Struktur der Polymerisationsprodukte des Formaldehyds. (Hierzu Tafel II—IV) 84, 245.

Hippe, Günter, Ponderomotorische Wirkungen des Schalles auf Luftresonatoren. (Hierzu Taf. III) 82, 161.

Hirsch, R. v. und **R. Döpel,** Über die Polarisation des Kanalstrahllichtes 82, 16.

Hoffmann, G., Über den Elektronenaustritt aus Metallen unter Wirkung hoher Feldstärken (Feldströme). Bemerkungen zu einer Arbeit von Hrn. Rother 82, 254. — Das Verhalten von Stoffen verschiedener Ordnungszahl gegenüber der Hess schen Ultra-γ-Strahlung und die Eigenaktivität der Elemente 82, 418.

Hummel, Carl, Über die durch Prismensatz erzeugten Interferenzstreifen. (Hierzu Tafel VII) 83, 575.

I

Ignatowsky, W. v., Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen. Erwiderung an Hrn. F. Kottler 83, 977.

J

Jentzsch, Felix, Über die Beugung des Lichtes an Stahlschneiden. (Hierzu Tafel V—VII) 84, 292.

Johansson, C. H., Die Umwandlung im β-Messing und der Abmagnetisierungsverlauf der ferromagnetischen Metalle 84, 976.

Johansson, C. H. und **J. O. Linde,** Gitterstruktur und elektrisches Leitvermögen der Mischkristallreihen Au–Cu, Pd–Cu und Pt–Cu. (Hierzu Tafel VII) 83, 449.

Joos, Georg, Zur Theorie des Isotopeneffekts in Linienspektren 83, 1054.

K

Kallmann, H. und **H. Mark,** Über die Dispersion und Streuung von Röntgenstrahlen 82, 585.

Kast, W., Dielektrische Untersuchungen an der anisotropen Schmelze des Para-Azoxyanisol 83, 391. — Röntgenuntersuchungen an festen kristallinischem und anisotropflüssigem Para-Azoxyanisol. (Hierzu Tafel IV u. V) 83, 418. — Eine Berichtigung: „Über den Aufbau der nematischen Schmelzen 83, 1200.

Katalinič, Marin, Stehende Wellen des zirkular und elliptisch polarisierten Lichtes. (Hierzu Tafel VI) 83, 498.

Kerschbaum, Hans, Über Messungen der Leuchtdauer der Atome. (Hierzu Tafel III) 83. 287. — Über Messungen der Leuchtdauer an den Starkeffektkomponenten des Wasserstoffs und der negativen Stickstoffbande 4278 Å. (Hierzu Tafel XXI und XXII) 84, 980.

Keussler, Victor v., Die Polarisation der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes und ihre Beeinflussung durch Magnetfelder und Zusatzgase 82, 793.

Kirchner, Fritz, Über die Richtungsverteilung der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen. (2. Mitteilung) 83, 521. — Über den Comptoneffekt an gebundenen Elektronen und einigen anderen Beobachtungen an Nebelkammeraufnahmen harter Röntgenstrahlen in Argongas. (Hierzu Tafel VIII) 83, 969. — Über die Schwankungen bei der Absorption und quantenhaften Streuung der Röntgenstrahlen 84, 201. — Über die Richtungsverteilung der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen 84, 899.

Klingelfuss, Fr., Entwicklung einer Exponentialgleichung zur Darstellung des Funkenpotentials nach experimentellen Unterlagen, unter Berücksichtigung einer Elektrodenfunktion 82, 275. — Entwicklung einer Exponentialgleichung zur Darstellung des Funkenpotentials nach experimentellen Unterlagen unter Berücksichtigung einer Elektrodenfunktion. II. Mitteilung: Bestimmung der Ionisierungszahlen α—β und $(n_2\, v)_b$ aus der Elektrodenfunktion 83, 565.

Klinkhardt, Heinz, Messung von wahren spezifischen Wärmen b. hohen Temperaturen durch Heizung mit Glühelektronen 84, 167.

Kluge, Joh., Einfluß des Gasgehalts auf die Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen bei Platin, Aluminium und Palladium 82, 432.

Knudsen, Martin, Das Hitzdrahtmanometer 83, 885. — Thermischer Molekulardruck in Röhren 83, 797.

Koether, Ferdinand, Über die Beweglichkeit der Ionen in Ionenstrahlen 82, 639.

Kolisko, Richard, Die Erdachsvibration eine Folge der Sonnentätigkeit 83, 284.

Krebs, Adolf, Über die Bestimmung des Brechungsexponenten aus Reflexionsmessungen in ultrarotem Spektrum 82, 118.

Krefft, Hermann E., Kritische Geschwindigkeiten für die durch Elektronen an Wolfram ausgelöste sekundäre Kathodenstrahlung 84, 639.

Krüger, F. und **E. Nähring**, Röntgenographische Untersuchung von passiven Metallen. (Hierzu Tafel XXIII) 84, 939.

L

Lenz, Herbert, Elektronenleitung in Kristallen mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse bei tiefen Temperaturen. (Hierzu Tafel XII und XIII) 82, 775. — Die Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Primärstromes im Diamanten 83, 941.

Leupold, Helmut, Lichtelektrische Untersuchungen an ammoniakbeladenem Platin 82, 841.

Liebster, H., Über den Widerstand von Kugeln 82, 541.

Lindblom, Sven und **G. Borelius**, Durchgang von Wasserstoff durch Metalle 82, 201.

Linde, J. O. und **C. H. Johansson**, Gitterstruktur und elektrisches Leitvermögen der Mischkristallreihen Au–Cu, Pd–Cu und Pt–Cu. (Hierzu Tafel VII) 82, 449.

Linde, J. O. und **G. Borelius**, Röntgenographische und elektrische Untersuchung des Systems Palladium-Wasserstoff. (Hierzu Tafel XX) 84, 747.

Loeb, Leonhard B., Über die kleinsten Elektrizitätsträger in Gasen. (Einige Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit des Hrn. Dr. Schilling) 84, 689.

M

Malsch, J., Über die Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten bei hohen Feldstärken nach einer neuen Methode 84, 841.

Malsch, J. und **M. Wien**, Über die Nullmethode zur Messung von Widerständen mit kurzen Stromstößen 83, 305.

March, A., Eine Ableitung des Gesetzes von Wiedemann und Franz aus dem zweiten Hauptsatz 83, 296. — Zur Thermodynamik disperser Systeme 84, 605.

Mark, H. und **H. Kallmann**, Über die Dispersion der Streuung von Röntgenstrahlen 82, 585.

Meissner, K. W. und **W. Graffunder**, Über die Messung der

Lebensdauer angeregter Atomzustände. (Hierzu Tafel XXIV) 84, 1009.

Möglich, Friedrich, Beugungserscheinungen an Körpern von ellipsoidischer Gestalt 83, 609.

Moser, Helmut, Verfeinerung der Eötvöschen Reflexionsmethode zur Messung von Oberflächenspannungen 82, 963. — Der Absolutwert der Oberflächenspannung des reinen Wassers nach der Bügelmethode und seine Abhängigkeit von der Temperatur 82, 993.

Müller, L. A., Absorptionsspektren der Alkalihalogenide in wäßriger Lösung und im Dampf. (Hierzu Tafel I und II) 82, 39.

N

Nähring, E. und E. Krüger, Röntgenographische Untersuchung von passiven Metallen. (Hierzu Tafel XXIII) 84, 939.

Niese, Gerhard, Otto Ruff und Fritz Thomas, I. Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der elektrischen Aufladung 82, 618. — II. Beitrag zur Bestimmung von Elektrometerkapazitäten nach der Tropfenmethode von Harms 82, 627. — III. Verhalten von Tropfen und Tropfenelektroden in elektrischen Feldern hoher Gleichspannung 82, 631.

Noether, F., Über die Stromverdrängung in zylindrischen Leitern von allgemeiner Querschnittsform 84, 775.

Nolan, P. I., Bemerkungen zur Arbeit von W. Busse: „Die Größenverteilung von Ionen in Gasen“ 82, 273.

O

Oppenheimer, R. und M. Born, Zur Quantentheorie der Molekeln 84, 457.

P

Paschen, F., Die relativistische Feinstruktur von Spektrallinien. (Hierzu Tafel XI) 82, 689.

Paschen, F. und R. A. Sawyer, Das erste Funkenspektrum des Aluminiums Al II 84, 1.

Pechhold, R., Untersuchung einiger wäßriger Elektrolytlösungen nach der Fürthschen Ellipsoidmethode 83, 427.

Pelzer, Heinz, Zur Frage des Vorhandenseins von festem Stickstoff in der Erdatmosphäre 83, 362.

Pfeiffer, Alfred, Über ein Bellatidynamometer sehr hoher Empfindlichkeit 84, 395.

Pfenninger, Hans, Über die Polarisation von Lichtwellen am metallischen Kreiszylinder 83, 753.

Pospišil, W., Über die Vergrößerung der Brownschen Bewegung durch das Licht 83, 735.

R

Ramsauer, Carl, Über den Wirkungsquerschnitt der Kohlensäuremoleküle gegenüber langsamen Elektronen 83, 1129. — Die Bewegungserscheinungen des Wassers beim Durchgang schnell bewegter Kugeln. Unter Mitarbeit von G. Dobke. (Hierzu Tafel XVI und XVII) 84, 697. — Der Einfluß freier Oberflächen und fester Wände auf schnell bewegten Kugeln im Wasser. Unter Mitarbeit von O. Beeck und G. Dobke. (Hierzu Tafel XVIII und XIX) 84, 721.

Reger, M. und R. Seeliger, Über die Stromdichte des normalen Kathodenfalles 83, 535.

Rienäcker, B. und G. v. Hevesy, Über die Auflockerung der Kristallgitter 84, 674.

Ruff, Otto, Gerhard Niese und Fritz Thomas, I. Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der elektrischen Aufladung 82, 618. — II. Beitrag zur Bestimmung von Elektrometerkapazitäten nach der Tropfenmethode von Harms 82, 627. — III. Verhalten von Tropfen und Tropfenelektroden in elektrischen Feldern hoher Gleichspannung 82, 631.

Rumpf, E., Über die Gitterkonstante der CaS- und SrS-Samariummischphosphore. (Hierzu Tafel VIII) 84, 818. — Bemerkung zur vorstehenden Arbeit des Hrn. M. Travniček 84, 840.

Rupp, E., Über die Polarisation des Kanalstrahllichtes II 84, 94. — Zur Frage nach den Ladungszuständen der Atome vor der Lichtemission 84, 154.

S

Salzwendel, Erich, Der Einfluß einer Bestrahlung der Kathode mit ultraviolettem Licht auf die Glimmentladung. (Hierzu Tafel IV und V) 82, 805.

Sawyer, R. A. und **F. Paschen**, Das erste Funkenspektrum des Aluminiums Al II 84, 1.

Schiller, Hans, Elektrolytische Leitung bei hohen Feldstärken 83, 187.

Schilling, Heinrich, Über die kleinsten Elektrizitätsträger in Gasen (mit eingehender Kritik der Literatur) 83, 23.

Schmidt, Ferdinand, Bandenarten und Absorptionskantenserien der Erdalkaliphosphore 83, 213.

Schmidt, Ferdinand und **Wilhelm Zimmermann**, Untersuchungen über die Gültigkeit der Stokesschen Regel bei Phosphoren 82, 191.

Schmidt, Gerhard C., Über Ionenstrahlen (Abhandlung II) 82, 664.

Schrammen, Aneliese, Hyperfeinstruktur der Terme des Cadmiumspektrums (Hierzu Tafel IX.) 83, 1061.

Schrödinger, E., Über den Comptoneffekt 82, 257. — Der Energieimpulssatz der Materiewellen 82, 265. — Energieaustausch nach der Wellenmechanik 83, 956.

Schult, Ernst, Intensitätsmessungen an Interferenzerscheinungen (nebst Untersuchungen stehender Lichtwellen). (Hierzu Tafel XIV) 82, 1025.

Schuster, K., Zur Theorie der Koppelschwingungen zwischen Telephonmembranen und Lufträumen 84, 525.

Schuster, K. und **E. Waetzmann**, Über die Koppelschwingungen kontinuierlicher Teilsysteme 84, 507.

Seeliger, R. und **M. Reger**, Über die Stromdichte des normalen Kathodenfalles 83, 535.

Seidl, Franziska, Der selbsttönende Kristall als thermischer Effekt 84, 384.

Selényi, P., Über die elektrolytische Zersetzung des Glases, 84, 111.

Sexl, Theodor, Zur Stabilitätsfrage der Poiseuilleschen und Couetteschen Strömung 83, 835. — Über dreidimensionale Störungen der Poiseuilleschen Strömung 84, 807.

Skrabal, Anton, Zur Deutung des Zeitgesetzes der Bildung des Bromwasserstoffes aus seinen Elementen 82, 138. — Zur mathematischen Behandlung der Kinetik von Simultanreaktionen 84, 624.

Slack, Francis G., Die Intensitätsdissymmetrie beim Wasserstoffstarkeffekt. (Eine Erklärung auf Grund von Schrödingers Wellenmechanik) 82, 576.

Smekal, Adolf, Über die Größenordnung der ideal gebauten Gitterbereiche in Realkristallen 83, 1202.

Sokolow, L., Eine Präzisionsmethode zur Messung der magnetischen Permeabilität bei sehr schnellen Schwingungen 83, 1136.

Spenke, Eberhard, Eine Ergänzung zur Theorie des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes 82, 155.

Steubing, W., Über den Dopplereffekt in Wasserstoff-Kanalstrahlen und die Balmerserie 83, 822.

Strutt, M. J. O., Zur Theorie der induktiven Heizung 82, 605. — Stromverdrängung in rechteckigen Leitern 83, 979. — Wirbelströme im elliptischen Zylinder 84, 485.

T

Tammann, G., Über die Schmelzkurve des Heliums 82, 240.

Thomas, Fritz, Otto Ruff und Gerhard Niese, I. Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der elektrischen Aufladung 82, 618. — II. Beitrag zur Bestimmung von Elektrometerkapazitäten nach der Tropfenmethode von Harms 82, 627. — III. Verhalten von Tropfen und Tropfenelektroden in elektrischen Feldern hoher Gleichspannung 82, 631.

Thomas, W., Schalldruck auf resonierende Körper 83, 255.

Tomaschek, R., Bemerkung zu meinen Versuchen zur Auffindung elektrodynamischer Wirkungen in großen Höhen 84, 161. — Über die Emission der Phosphore I. Verhalten des Samariums in Sulfiden und Sulfaten. (Hierzu Tafel IX—XI) 84, 329.

Tomaschek, R. und H., Über die Emission der Phosphore II. Umwandlung der Teilbanden im Samariumsulfidspektrum. (Hierzu Tafel XXV) 84, 1047.

Trautz, Max, Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen I 82, 227. — Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung der spezifischen Wärme C_v an Gasen 83, 457.

Travniček, M., Über das Spektrum der CaSrS-Samariummischphosphore 84, 823.

U

Unsöld, Albrecht, Beiträge zur Quantenmechanik der Atome 82, 355.

W

Waetzmann, E. u. K. Schuster, Über Koppelschwingungen kontinuierlicher Teilsysteme 84, 507.

Waller, Ivar, Die Einwirkung der Wärmebewegung der Kristallatome auf Intensität, Lage und Schärfe der Röntgenspektrallinien 83, 153.

Weber, Sophus, Über die Wärmeleitfähigkeit der Gase 82, 479.

Weigl, Anton, Untersuchungen am Stark-Lunelundeffekt 82, 1.

Wien, M., Über eine Abweichung vom Ohmschen Gesetze bei Elektrolyten 83, 327.

Wien, M. und J. Malsch, Über eine Nullmethode zur Messung von Widerständen mit kurzen Stromstößen 83, 327.

Wien, W., Die Leuchtdauer der ultravioletten Wasserstoffserie. (Hierzu Tafel I) 83, 1. — Über Einwirkung auf Schumannplatten in Vakuumspektrographen bei der Beobachtung von Kanalstrahlen 83, 19.

Wierl, Raimund, Über die Intensitätsdissymmetrie beim Wasserstoffstarkeffekt. (Münch. Dissertation.) (Hierzu Tafel X) 82, 563.

Willstätter, Margarete, Zur Berechnung des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes 84, 163.

Wintner, Aurel, Über gewisse Eigenschwingungen mit kontinuierlichem Spektrum (Dritte Mitteilung) 82, 67. — Über gewisse Eigenschwingungen mit kontinuierlichem Spektrum (Vierte Mitteilung) 82, 846.

Wolf, Franz, Über die Elektronengeschwindigkeit beim normalen und selektiven lichtelektrischen Effekt 83, 1001.

Wolf, Fritz, Eine Präzisionsmessung von e/m_0 nach der Methode von H. Busch 83, 849.

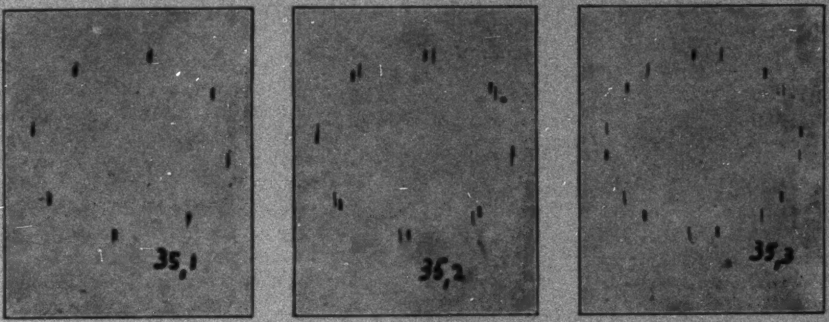
Wolf, Karl, Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Wasserdampf bei niedrigen Drucken 83, 884.

Z

Zachmann, Ernst, Über die Diffusion langsamer Elektronen (2 bis 30 Volt) in Wasserstoff und Argon 84, 20.

Zimmermann, Wilhelm und Ferdinand Schmidt, Untersuchungen über die Gültigkeit der Stokesschen Regel bei Phosphoren 82, 191.

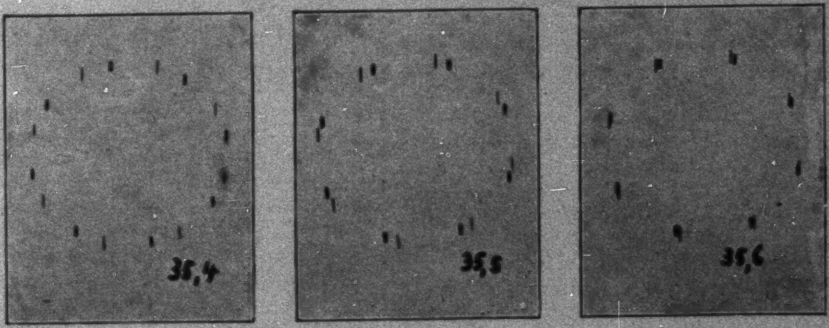
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



$\tau = 0{,}95 \cdot 10^{-4}$ sec **a**

$\tau = 2{,}79 \cdot 10^{-4}$ sec **b**

$\tau = 12{,}15 \cdot 10^{-4}$ sec **c**



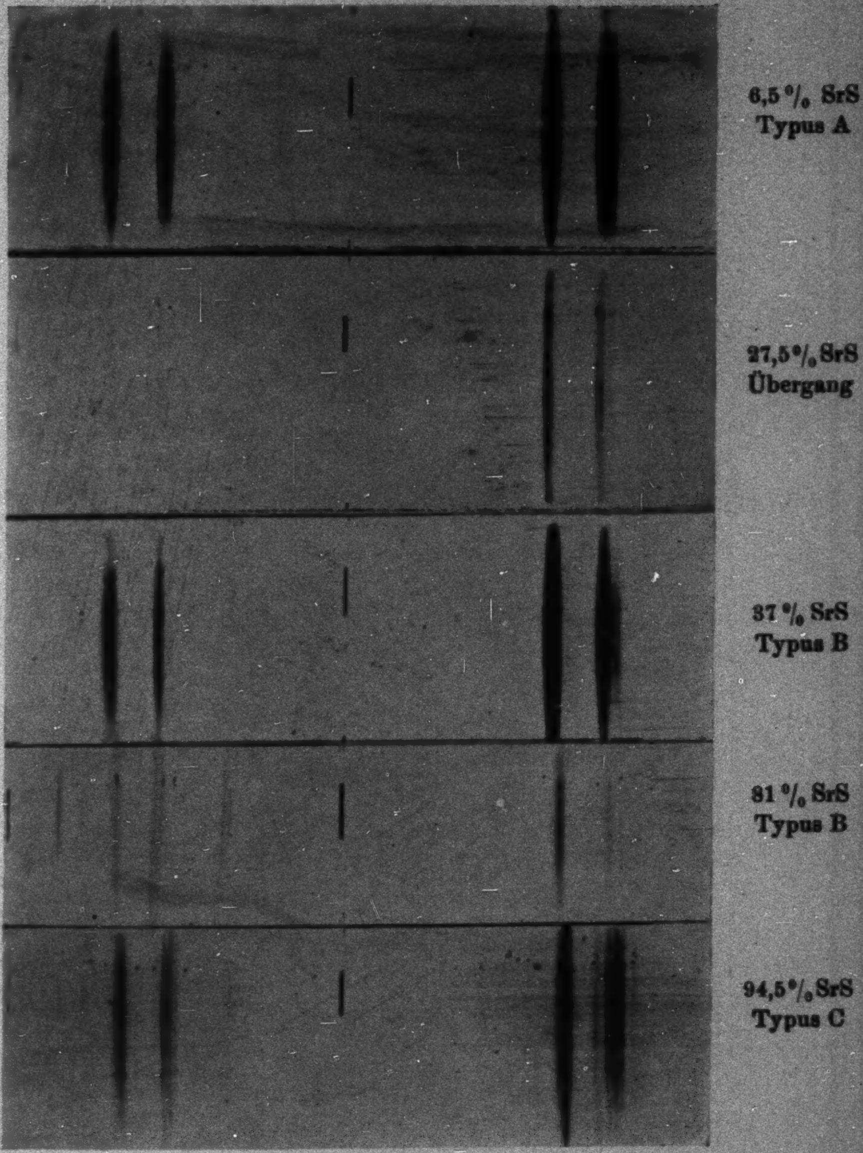
$\tau = 20{,}7 \cdot 10^{-4}$ sec **d**

$\tau = 27{,}4 \cdot 10^{-4}$ sec **e**

$\tau = 31{,}4 \cdot 10^{-4}$ sec **f**

Fig. 10

K. W. Meissner und W. Graffunder


6,5 °/₀ SrS
Typus A
27,5 °/₀ SrS
Übergang
37 °/₀ SrS
Typus B
81 °/₀ SrS
Typus B
94,5 °/₀ SrS
Typus C

CaSrSSm

R. u. H. Tomaschek